(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平6－188008

(43)公開日　平成６年(1994)７月８日

(51)Int.Cl.[5]		識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｈ０１Ｍ	8/02	Ｅ	8821－4Ｋ		
	8/04	Ｊ			
	8/06	Ｗ			

審査請求　未請求　請求項の数15(全 34 頁)

(21)出願番号　特願平5－54274

(22)出願日　平成５年(1993)３月15日

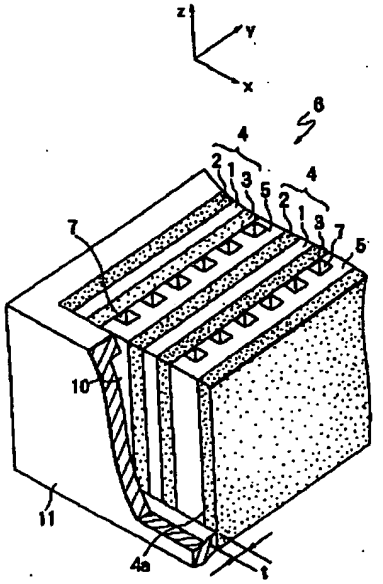
(31)優先権主張番号　特願平4－243218
(32)優先日　平４(1992)９月11日
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）
(31)優先権主張番号　特願平4－279075
(32)優先日　平４(1992)10月19日
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）
(31)優先権主張番号　特願平4－80009
(32)優先日　平４(1992)４月１日
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

(71)出願人　000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72)発明者　山田　修司
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　神田　基
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　山本　正夫
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(74)代理人　弁理士　須山　佐一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　燃料電池

(57)【要約】　(修正有)
【目的】　液体燃料と酸化剤ガスの供給システムを簡易化し、構造を簡素化し、高効率を維持し、小形化する。
【構成】　燃料極２、酸化剤極３およびこれら両電極２，３に挟持された電解質層を有する起電部４を複数個積層したスタック６を備え、燃料として液体燃料を用いた燃料電池において、スタック６の外周面のうち、燃料極の端面を含み、かつ垂直方向に流す酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも一つの面に沿って、酸化剤ガスの流れと直交するような方向に、起電部４構成部品の端面に液体燃料が直接接する液体燃料導入路を設け、液体燃料導入路内の液体燃料は毛管力により燃料極に供給される燃料電池。



1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質板を有する起電部を複数積層したスタックを具備し、燃料として液体燃料を用いると共に、酸化剤ガスを前記スタックの積層面に沿って垂直方向に流すよう構成した燃料電池において、

前記スタックの外周面のうち、前記燃料極の端面を含み、かつ前記酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも１つの面に沿って、前記酸化剤ガスの流れと直交するような方向に、前記燃料極の端面に前記液体燃料が直接接する液体燃料導入路を設け、前記液体燃料を前記燃料極となる多孔質体の毛管力で前記燃料極に供給するよう構成したことを特徴とする燃料電池。

【請求項２】　前記燃料極の前記酸化剤極と接する面に、前記酸化剤ガスを垂直方向に流す酸化剤ガス供給溝を設けられていることを特徴とする請求項１記載の燃料電池。

【請求項３】　前記酸化剤極に、前記酸化剤ガスを垂直方向に流す酸化剤ガス供給溝を設けられていることを特徴とする請求項１記載の燃料電池。

【請求項４】　前記液体燃料は、前記液体燃料導入路の毛管力で燃料貯蔵タンクから導入されることを特徴とする請求項１記載の燃料電池。

【請求項５】　前記液体燃料を前記燃料極に毛管力で供給する毛管部の表面には、酸化被膜が形成されていることを特徴とする請求項１記載の燃料電池。

【請求項６】　前記燃料極は、耐熱耐酸性の担持体上に概ね互いに重ならないで島状に燃料酸化触媒を存在させ、少なくとも前記燃料酸化触媒の表面に耐熱耐酸性のプロトン伝導性物質を存在させた燃料酸化触媒粒子により構成されていることを特徴とする請求項１記載の燃料電池。

【請求項７】　燃料極、酸化剤極および両電極に挟持された電解質板を有する起電部をセパレータを介して複数積層したスタックを具備し、燃料として液体燃料を用いると共に、酸化剤ガスを前記スタックの積層面に沿って垂直方向に流すよう構成した燃料電池において、

前記セパレータの前記酸化剤極と接する面に、前記酸化剤ガスを垂直方向に流す酸化剤ガス供給溝を設け、

かつ、前記スタックの外周面のうち、前記燃料極の端面を含み、かつ前記酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも１つの面に沿って、前記酸化剤ガスの流れと直交するような方向に、前記燃料極の端面に前記液体燃料が直接接する液体燃料導入路を設け、

前記酸化剤ガスを前記酸化剤ガス供給溝を介して供給すると共に、前記液体燃料を前記燃料極となる多孔質体の毛管力で、該燃料極に供給するよう構成したことを特徴とする燃料電池。

【請求項８】　前記セパレータの前記燃料極と接する面に、前記液体燃料導入路に向けて一端が開口された液体燃料供給溝を設けられていることを特徴とする請求項７記載の燃料電池、。

2

【請求項９】　前記液体燃料は、前記液体燃料導入路の毛管力で燃料貯蔵タンクから導入されることを特徴とする請求項７記載の燃料電池。

【請求項１０】　前記液体燃料を前記燃料極に毛管力で供給する毛管部の表面には、酸化被膜が形成されていることを特徴とする請求項７記載の燃料電池。

【請求項１１】　前記燃料極は、耐熱耐酸性の担持体上に概ね互いに重ならないで島状に燃料酸化触媒を存在させ、少なくとも前記燃料酸化触媒の表面に耐熱耐酸性のプロトン伝導性物質を存在させた燃料酸化触媒粒子により構成されていることを特徴とする請求項７記載の燃料電池。

【請求項１２】　燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質板を有する起電部を複数積層したスタックを具備する燃料電池において、前記スタックは、その少なくとも積層方向がゴム弾性を示す材料で締め付けられていることを特徴とする燃料電池。

【請求項１３】　燃料電池が、主として燃料極と酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質層からなる起電部、燃料を前記起電部に供給する燃料供給手段および前記起電部の酸化剤極において発生した水の回収手段から構成されおり、前記水回収手段は酸化剤極に接して設けられた酸化剤極から生じる水を吸収する第１の水吸収手段と、前記第１の水吸収手段に接して設けられた第１の水吸収手段が吸収保持する水を吸収する第２の水吸収手段からなり、前記第２の水吸収手段は前記第１の水吸収手段よりも水吸収能力が大となるように設定されていることを特徴とする燃料電池。

【請求項１４】　小型燃料電池、燃料極と酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質層からなる起電部が複数個、接続導体により直列に接続され、各起電部の燃料極に共通の燃料通路から燃料が供給され、かつ各発電部の燃料極の電極面が前記燃料通路に面している構造を有しており、前記電解質層が吸水性物質または保水性物質を含有していることを特徴とする燃料電池。

【請求項１５】　燃料極と酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質層からなる燃料電池において、前記燃料電池は燃料極をアノーディックに分極させる機構を備えていることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の技術分野】本発明は、燃料電池、特に小型化に適した燃料電池に関する。

【０００２】

【従来の技術】燃料電池は、単独の発電装置としては効率がいいことから最近注目されている。燃料電池は、燃料としてガスを使用するリン酸型燃料電池、溶融炭酸塩型燃料電池、固体電解質型燃料電池、アルカリ性電解液

型燃料電池等と、燃料として液体を使用するメタノール燃料電池、ヒドラジン燃料電池等とに大別される。これらの燃料電池は、主に電力用発電機や大型機器を動かすための動力源を対象にしているため、ガスや液体の燃料、あるいは酸化剤ガスを電池内に導入するためのコンプレッサやポンプ等が必要であり、システムとして複雑であるばかりでなく、これらの導入のために電力を消費する。

【０００３】液体燃料としてメタノールを用いたメタノール燃料電池を例として説明すると、メタノール燃料電池のシステムでは、燃料はメタノールタンクからポンプで電池本体に送られ、また酸化剤である空気はブロワにより電池本体に送られる。特にこの電池では、溶解燃料として、燃料となるメタノールと電解質である例えば希硫酸との混合液体を、メタノール制御器や酸制御器を介してポンプで電池本体に圧送するため、そのシステムは一層複雑になっている。このような複雑さは他の燃料電池についても同様で、いずれのシステムでも燃料や酸化剤ガスを送るためにブロワやポンプが必要となる。このようなシステムの複雑さは、現在の燃料電池が電力用や大型機器の動力源等として、大容量の電力を対象にしているためであり、これを達成するために大量の燃料や酸化剤ガスを流さなければならず、よってポンプやブロワ等が必要となる。

【０００４】一方、社会的な動向として、ＯＡ機器、オーディオ機器、無線機器等の各種機器は、半導体技術の発達と共に小形化され、さらにポータブル性が要求されている。このような要求を満足するための発電源としては、手軽な一次電池や二次電池等が使用されている。しかし、一次電池や二次電池は、機能上使用時間に制限があり、このような電池を用いたＯＡ機器等では当然使用時間が限定される。これらの電池を使用した場合、電池の放電が終った後に、電池を交換してＯＡ機器等を動かすことはできるものの、一次電池ではその重量に対して使用時間が短く、ポータブルな機器には不向きである。また、二次電池では放電が終ると充電できる半面、充電のために電源が必要で使用場所が制限されるのみならず、充電に時間がかかるという欠点がある。特に、二次電池を組み込んだＯＡ機器等では、電池の放電が終っても電池を交換することが困難なため、機器の使用時間の制限はまぬがれない。このように、各種小型機器を長時間作動させるには、従来の一次電池や二次電池の延長では対応が難しく、より長時間の作動に向いた電池が要求されている。

【０００５】このような問題の一つの解決策として、上述したような燃料電池がある。燃料電池は、燃料と酸化剤を供給するだけで発電することができるという利点を有するだけでなく、燃料を交換すれば連続して発電できるという利点を有しているため、小形化ができれば消費電力が小さいＯＡ機器等の小形機器の作動に極めて有利

なシステムといえる。

【０００６】燃料電池は、酸化剤として空気が使用できるため、酸化剤の観点からは使用場所や使用時間等に制限を受けることはないが、燃料としてガスを使用する場合は、ＯＡ機器等の消費電力が小さいとはいえ、ガスの密度を考えると発電に要するガス量は大きく、電池の小形化には不向きである。これに対して、液体燃料はガスに比べると密度が高く、小形機器用燃料電池の燃料としては圧倒的に有利である。従って、液体燃料を用いた燃料電池が小形化できれば、従来にない長時間作動が可能な小形装置用の電源が実現できる。このような小形装置用電源を実現する上での障害は、前述したように、従来の液体燃料を用いたシステムでは、液体燃料を電池本体に送り込むためにポンプが、また酸化剤ガスを送り込むためにブロワ等が必要であるため、システムとしては複雑で、このままの構造では小形化することが困難なことにある。

【０００７】さらに、リン酸型燃料電池や溶融炭酸塩型燃料電池、さらに固体電解質型燃料電池等の従来の燃料電池においては、ポンプやブロワで電池に供給されたガスは、酸化剤極と燃料極に隣接して設けられたガスチャンネルを通して各電極に導入される。この場合、大量の燃料ガスと酸化剤ガスをポンプやブロワに負荷を与えないように流すという観点から、ガスチャンネルのガス流路はできるだけ圧損が生じないように大きな溝形状にしてある。例えば、溶融炭酸塩型燃料電池のガスチャンネルでは、通常 2㎜を超えるような深さの溝が形成される。このことは、メタノール燃料電池のような液体燃料を用いる燃料電池でも同じであり、特にメタノール燃料電池では、上述したリン酸型燃料電池等とは異なり、電解質層および燃料極に電解質である例えば硫酸と燃料になるメタノールとの混合体を流すため、圧損に関してはガスを燃料とする場合よりさらに大きな値となる。このように、従来の燃料電池は、ポンプやブロワでガスや液体を送り込むために、ガスチャンネルの溝形状を大きくせざるを得ず、逆に溝形状を小さくするとポンプやブロワが大きくなる等、これまでの技術の延長では小形化は達成できないという問題がある。

【０００８】上述したような点に対処し、小形化への対応を図った燃料電池として、液体燃料の供給に毛管力を利用した液体燃料電池（特開昭59-66066号公報参照）が提案されている。この液体燃料電池は、紙、木綿、アスベスト、ガラス等の有機あるいは無機繊維材料や、アクリル、ナイロン等の合成繊維を基材とした毛細管材料の毛管力で、液体燃料を下部に設けた燃料貯蔵室から上部に向って一方向に吸い上げてアノードに供給し、かつ酸化剤ガスを燃料の供給方向と同じ方向に流す平行流方式の電池である。この電池では、燃料貯蔵室を下部に設けると共に、酸化剤ガスを垂直方向に流すために電池の下部にはガスの取入れ口が必要であり、従って燃料貯蔵室

とスタック底面との間に隙間を設けた構造となっている。またこの方式では、毛細管材料の一部を機械的に絞り込んで燃料の供給を制御できるように、その構成材料は上述したような柔軟性を有する繊維で構成されている。さらにこの電池は、上述したような電気的に絶縁性の材料で構成した毛細管材料がアノード側集電体の一部に、集電体と密着するように埋め込まれた構造となっている。

【０００９】上記した液体燃料電池は、毛管力で液体燃料を燃料極に供給するため、従来の燃料電池よりは小形化に適するものの、複数の問題を含んでおり、それらの改善が求められている。例えば、上記公報に記載されているように、液体燃料はアノード（燃料極）中では水平方向に透過あるいは浸透するものの、上向き方向には毛細管作用を示さないという構造上の制約を有している。また上述したように、この方式の電池では、スタック底面と燃料貯蔵室の間に隙間が必要で、かつ繊維状の毛細管材料を燃料貯蔵部に挿入する構造であるため、毛細管材料と燃料貯蔵室とのシールが難しくなると共に、スタックと燃料貯蔵室を一体化して固定する構造にしなければならない。しかも、一体化に際しては燃料貯蔵室上部に、毛細管材料を導入するための複数の入り口を設けなければならず、構造が複雑になるばかりでなく、その製造は極めて困難であるという欠点がある。さらに言うならば、この固定構造体においては、酸化剤を流すために少なくともスタック底面の酸化剤極部分にスリットを開ける必要があることも構造を複雑にしている。

【００１０】また液体燃料は、前述したように、下部から上部へ一方向の毛細管作用で供給されるため、燃料極の上部まで燃料が供給されるのに時間がかかる上に、電池の形状に制約を受けることになる。すなわち電流を大きくするには、電極や電解質板等の起電部品の面積を大きくする必要があるが、この方式のように高さに制限が存在する場合は、起電部品の幅を大きくせざるを得ず、電池形状に制約が生じる。さらに、この電池では絶縁性の毛細管材料が燃料極側の集電体中の一部に埋め込まれているため、電池反応の結果得られた電子は集電体を流れざるを得ず、電気が集中するばかりでなく、電気の流れる経路が長くなって電気的なロスを生ずるという欠点がある。

【００１１】一方、電池の締め付けに関しては、従来の大出力、大面積の燃料電池では電池部品間の接触をよくして性能の向上を図るために、均一に力が加わる大型の締め付け装置を用いていた。例えば、商用のリン酸型燃料電池や溶融炭酸塩型燃料電池の電池面積は、おおよそ５０００～１００００cm^2 で、これを部品間の接触がよくなるように締め付けるためには、概ね１５～３０tonの締め付け荷重を有する装置で締め付けなければならない。よって、従来の燃料電池に用いられてきた締め付け装置は、いずれも複雑で大掛かりな装置であり、小形化を図ろうとする燃料電池には適さない。

【００１２】一方、従来の燃料電池のシステムを複雑にする要因の一つとして電極表面で反応生成物として生成する水の除去の問題がある。燃料電池においては一方の電極で、電極反応の生成物として水が生じるが、この水を電極表面から除去する必要がある。生成物である電極表面に滞留していることは、補給されるべき物質の供給を妨げ、結果として反応効率を低下させる。

【００１３】特に、パーフルオロカーボンスルホン酸（商品名：Nafion:Du Pont社製）などのプロトン導電性膜を電解質として用いた固体高分子電解質型燃料電池は、比較的低温（室温～１００℃）で作動するため、小形機器用の電源として期待できるが、このような１００℃以下の低温で作動する燃料電池においては、酸化剤極で生じる水は液体の状態で生成するため、揮散し難く電極表面での水の滞留の問題は一層深刻なものとなる。

【００１４】従来の燃料電池では、電池本体の側面に空気供給ダクトを設け、その反対面に空気排気ダクトを配置し、この空気排気ダクトの壁面に生成水を結露させて生成水の回収を行っていた。図４２に従来の燃料電池の概略図を示す。

【００１５】すなわち図４２に示すように、燃料電池本体８１の側面に、ブロアー８２を取り付けた空気供給ダクト８３と、その反対側に空気排出ダクト８４を設置し、この空気排出ダクト８４の下に生成水回収ダクト５４を設け、これらを空気入り口８６と空気出口８７の開いた電池ケース５７内に収納する。空気の供給は、ブロアー８２にて行ない、生成水を含んだ空気は空気排出ダクト８４内に送られ、この空気排出ダクト８４の内壁面に生成水が結露し、結露した生成水は下部の生成水回収タンク８５に回収され、排出空気は空気出口８７を通って外部に排出される。

【００１６】上記のような生成水の回収方法を、期待されるような小形の燃料電池に適用すると、ブロアー自体の駆動電力やブロアーの体積が無視できなくなり、高い充電効率や小型であることなどの長所が失われてしまう。他にも生成水の回収方法は提案されているが、生成水をいったん気化させる方法では気化熱に相当するエネルギーを供給する必要があり、原理的にエネルギー効率は良くならない。

【００１７】したがって小形の燃料電池を実現するためには、特別な動力やエネルギーを用いることなく、酸化剤極から生成する水を除去する機構が必要となる。

【００１８】一方、燃料電池のシステムを複雑にする別の要因としてその構造上の問題がある。

【００１９】図４３にリン酸型燃料電池を例としてその一般的な積層構造を示す。この場合、酸化剤極３８、電解質層３６、燃料極３７からなる起電部の相互間にセパレータもしくはインターコネクタと呼ばれる導電板３９を置き、これによって各起電部を直列に接続し、必要な

電圧を確保している。この構造はリン酸型燃料電池に限らず、溶融炭酸塩型燃料電池、さらに固体高分子電解質型燃料電池などにも応用されている。このような構造の燃料電池においては、ポンプやブロワなどを用いて電池に供給された燃料もしくは酸化剤としての空気は、酸化剤極板と燃料極板に隣接して設けられたセパレータを通して各電極に導入される。この場合、大量の燃料と酸化剤ガス等の反応物質をポンプやブロワに負荷を与えないように流すという観点から、セパレータまたは電極板のガス流路はできるだけ圧損が生じないようにある程度の深さを有する溝形状にしてある。特にメタノール等の液体燃料を用いた場合には、上述したリン酸型燃料電池とは異なり液体状の燃料を流すため、圧損に関しては、ガスを燃料とする場合よりさらに大きな値となる。

【００２０】このように従来の構造の燃料電池では、この反応物質の流路としてセパレータなどに溝等を形成する必要があるためある程度の厚さを要し、本来の発電部である電解質層と燃料および酸化剤極の反応触媒および集電体以外の占める体積を大きくせざるを得ない。仮に、流路として作用する電極板ないしセパレータを薄く小さくしたとしてもこの場合には狭い流路を通して反応物質を供給するためにポンプ、ブロワなどに負担がかかり、それらの機構を大きくせざるを得ない。

【００２１】このようなことから、本来の起電部である電解質層と燃料極および酸化剤極の反応触媒および集電体以外の占める体積をできるだけ小さく抑え、燃料電池全体の小形化を図る方策として例えば複数の起電部を厚さ方向に垂直に、すなわち横並べに並べて、その端部で互いに直列になるように接続する方法が考えられる。この場合には複数の起電部に対し、１つの空間から反応物質の供給、生成物の回収が行え、またセパレータが不要になるばかりでなく、電極板にも流路としての機能を持たせる必要がないため省略ないし薄くすることができる。このような考え方はすでに特開昭６３－１４１２６６号公報、特開昭６３－１４１２７０号公報などに開示されている。

【００２２】しかしながらこのような構成の燃料電池では以下に示されるような問題が生じる。

【００２３】通常の燃料電池では電解質層からの電解質中の成分の流出・蒸発を補い、あるいは乾燥を防止するために供給する反応物質に電解質層中に含有される物と同種の電解質や水蒸気が混入されている。

【００２４】中でも、前述のパーフルオロカーボンスルホン酸（商品名：Nafion Du Pont社製）などのプロトン導電性膜等を電解質として用いた固体高分子電解質型燃料電池は、稼働時に、燃料極から酸化剤極へ、イオンと共に水が流れるので、次第に燃料極側の水分が不足し、効率が低下する。したがって燃料極に供給する燃料中には、メタノール等の液体の場合は液体の電解質を、水素ガスの場合は、水蒸気を混入させて供給していた。

【００２５】一方、他方の電極においては水の生成が起こる。前述の固体高分子型燃料電池においては、酸化剤極側は、電極反応により生成する水の他、燃料極から流れてくる水が存在するので水分が過剰になる。

【００２６】この様な反応物質に混入して供給した水や電解質、あるいは生成した水は、複数の発電素子間をイオン的に結合・短絡させ、電池電圧の低下を引き起こす原因となる。特に、上記水や電解質が液体の状態で存在すると、その問題は顕著である。

【００２７】前述の如く、複数の発電素子を横並びに並べ、その端部を直列に接続した構成の燃料電池は、燃料の供給空間、生成物の回収空間を共有し、かつ電極間の距離が短いためこのような電圧ロスの問題は一層深刻である。

【００２８】図２８に、２個の発電部を横並びに並べかつ直列に接続した場合の概略図を示す。図２８において３７は燃料極、６０は電解質層、３８は酸化剤極であり、２つの起電部５５はリード５７によって電気的に直列に接続されている。二つの発電部の燃料極３７ａ、３７ｂ及び酸化剤極同志は、隣り合っている。燃料の供給及び生成物の排出は、両発電部とも一つの空間から行うことができる。図２８においては燃料の供給は燃料流路５８から、酸化剤ガスの供給は酸化剤流路５９にて行っている。

【００２９】この場合、一つの発電部の燃料極３７ａと、この発電部の酸化剤極３８ａと同電位の燃料極３７ｂとの間には、電位勾配が生じている。また酸化剤極３８ａと酸化剤極３８ｂとの間にも同様に電位の勾配が生じている。

【００３０】このとき両起電部表面つまり、燃料流路５８、酸化剤流路３９に電解質として作用する物質が存在していると前述の電位勾配にしたがってイオンの移動が起こり、これが漏洩電流として作用して電圧ロスが生じる。

【００３１】したがって、上記の如く、複数の発電部を横並びにして直列に接続し、燃料供給空間、生成物の回収空間を共通とする構造によって、燃料電池の小形化を図る場合には、各発電部間に生じる電圧ロスにより電池の効率が低下してしまうため、このような電圧ロスを低減する必要がある。

【００３２】一方、一般に燃料電池に供給する燃料としては、水素ガス等の気体かメタノール、ヒドラジン等の液体がある。燃料としてガスを使用する場合は、ＯＡ機器等の消費電力が小さいとはいえ、ガスの密度を考えると発電に要するガス量は大きく、電池の小型化には不向きである。これに対して液体燃料はガスに比べると、密度が高く、小形機器用の燃料電池の燃料としては、圧倒的に有利である。従って液体燃料を用いた燃料電池が小形化できれば、従来にない長時間作動が可能な小形装置用の電源が実現できる。

【００３３】液体燃料の中でも、メタノール、エタノールなどのＣ１～Ｃ２化合物は安価であり、沸点も適度に高いので、安全面から手軽に用いることができる。しかし、そのような電池における技術的難点として、電極触媒の開発がある。すなわち、メタノールのような炭素を含む燃料のアノード酸化においては、触媒活性の高い白金でも、時間の経過と共に反応の中間生成物が電極表面に強固に吸着する被毒現象が現れ、大幅な触媒能の低下をもたらすため、実用上重大な問題点となっている。

【００３４】そのため耐被毒性に優れた電極触媒が検討されているが、いまだ十分な特性を得るには至っていない。そのため、長時間、安定して高出力が得られる燃料電池は今のところ得られていない。したがってメタノール等の有機燃料を用いた燃料電池の場合、電極表面の被毒現象を抑制する必要がある。

【００３５】上述したように、一般的な従来型の燃料電池はシステムが複雑で、そのままの構成では小形化が困難であるという問題を有している。一方、毛管力を利用した従来の液体燃料電池は、構成上は小形化に適するものの、構造が複雑でかつ構造上の制約も多いために、例えば小形機器用の電源等に適するような小形化は達成されていない。また、電池部品の締め付け方法、生成した水の排出、および起電部間の接続等についても、燃料電池の小形化への対応が求められている。さらに液体燃料を用いた場合に電極表面の被毒についても対応が求められている。

【００３６】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の従来の燃料電池における上記課題を解決し、小形機器の電源として有用な小形燃料電池を提供するために行われたもので、本発明の目的の第１は、液体燃料および酸化剤ガスの供給システムを簡易化すると共に、構造を簡素化することによって、高効率を維持した上で小形化することを可能にした燃料電池を提供することにある。

【００３７】目的の第２は、燃料電池の動作に伴って生成する水の排出を、特別な動力やエネルギーを用いることなく行い小形化に適した燃料電池を提供することにある。さらに、目的の第３は、起電部間のイオン伝導を最小限に抑え、燃料電池の小型化に適した起電部間の接続を行っても電圧ロスが少なく十分実用に適した燃料電池を提供することにある。さらに、目的の第４は、小形の燃料電池に用いる燃料として適したメタノール等の液体有機燃料を用いた場合に、電極表面に生じる被毒現象を抑え、長時間安定した出力が得られる燃料電池を提供することにある。

【００３８】

【課題を解決するための手段および作用】本発明は上述の目的を達成するために行われたもので、目的の第１である原料供給システムの簡易化にする第１の燃料電池は、燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質板を有する起電部を複数積層したスタックを具備し、燃料として液体燃料を用いると共に、酸化剤ガスを前記スタックの積層面に沿って垂直方向に流すよう構成した燃料電池において、前記スタックの外周面のうち、前記燃料極の端面を含み、かつ前記酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも 1つの面に沿って、前記酸化剤ガスの流れと直交するような方向に、前記燃料極の端面に前記液体燃料が直接接する液体燃料導入路を設け、該液体燃料を毛管力で前記燃料極に供給するよう構成したことを特徴としている。

【００３９】第２の燃料電池は、燃料極、酸化剤極および両電極に挟持された電解質板を有する起電部をセパレータを介して複数積層したスタックを具備し、燃料として液体燃料を用いると共に、酸化剤ガスを前記スタックの積層面に沿って垂直方向に流すよう構成した燃料電池において、前記セパレータの前記酸化剤極と接する面に、前記酸化剤ガスを垂直方向に流す酸化剤ガス供給溝を設け、かつ、前記スタックの外周面のうち、前記燃料極の端面を含み、かつ前記酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも 1つの面に沿って、前記酸化剤ガスの流れと直交するような方向に、前記燃料極の端面に前記液体燃料が直接接する液体燃料導入路を設け、前記酸化剤ガスを前記酸化剤ガス供給溝を介して供給すると共に、前記液体燃料を前記燃料極となる多孔質体の毛管力で、該燃料極に供給するよう構成したことを特徴としている。

【００４０】さらに、第３の燃料電池は、燃料極、酸化剤極および両電極に挟持された電解質板を有する起電部をセパレータを介して複数積層したスタックを具備し、燃料として液体燃料を用いると共に、酸化剤ガスを前記スタックの積層面に沿って垂直方向に流すよう構成した燃料電池において、前記セパレータの前記酸化剤極と接する面に、前記酸化剤ガスを垂直方向に流す酸化剤ガス供給溝を設け、かつ、前記スタックの外周面のうち、前記燃料極の端面を含み、かつ前記酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも 1つの面に沿って、前記酸化剤ガスの流れと直交するような方向に液体燃料導入路を設けると共に、前記セパレータの前記燃料極と接する面に、前記液体燃料導入路に向けて一端が開口された液体燃料供給溝を設け、前記酸化剤ガスを前記酸化剤ガス供給溝を介して供給すると共に、前記液体燃料を少なくとも前記液体燃料供給溝の毛管力で、該燃料極に供給するよう構成したことを特徴としている。

【００４１】またさらに、第４の燃料電池は、燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質板を有する起電部を複数積層したスタックを具備し、燃料として液体燃料を用いると共に、酸化剤ガスを前記スタックの積層面に沿って垂直方向に流すよう構成した燃料電池において、前記燃料極の前記酸化剤極と接する面に、前記酸化剤ガスを垂直方向に流す酸化剤ガス供給溝を設

け、かつ、前記スタックの外周面のうち、前記燃料極の端面を含み、かつ前記酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも 1つの面に沿って、前記酸化剤ガスの流れと直交するような方向に、前記燃料極の端面に前記液体燃料が直接接する液体燃料導入路を設け、前記酸化剤ガスを前記酸化剤ガス供給溝を介して供給すると共に、前記液体燃料を前記燃料極となる多孔質体の毛管力で、該燃料極に供給するよう構成したことを特徴としている。

【００４２】またさらに、第５の燃料電池は、燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質板を有する起電部を複数積層したスタックを具備し、燃料として液体燃料を用いると共に、酸化剤ガスを前記スタックの積層面に沿って垂直方向に流すよう構成した燃料電池において、前記酸化剤極に、前記酸化剤ガスを垂直方向に流す酸化剤ガス供給溝を設け、かつ、前記スタックの外周面のうち、前記燃料極の端面を含み、かつ前記酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも 1つの面に沿って、前記酸化剤ガスの流れと直交するような方向に、前記燃料極の端面に前記液体燃料が直接接する液体燃料導入路を設け、前記酸化剤ガスを前記酸化剤ガス供給溝を介して供給すると共に、前記液体燃料を前記燃料極となる多孔質体の毛管力で、該燃料極に供給するよう構成したことを特徴としている。

【００４３】またさらに、第６の燃料電池は、燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質板を有する起電部を複数積層したスタックを具備する燃料電池において、前記スタックは、その少なくとも積層方向がゴム弾性を示す材料で締め付けられていることを特徴としている。

【００４４】本発明の以上の燃料電池においては、まず酸化剤ガスをスタックに対して垂直方向に流すよう構成しているため、酸化剤ガスを効果的に流すことができる。また、液体燃料導入路を、酸化剤ガスの流れと平行に配置されたスタック外周面に沿って、酸化剤ガスの流れと直交するような方向に設け、この液体燃料導入路内に導入された液体燃料を毛管力で燃料極に供給するよう構成しているため、酸化剤ガスの流れを阻害することなく、液体燃料の毛管力による確実な供給が可能となる。また、構造を簡素化することができると共に、構成上の制約も少ない。これらにより、ポンプやブロワ等の補助部品を特に用いることなく、酸化剤ガスおよび液体燃料を円滑に供給することができ、よって小形化を図ることが可能となる。

【００４５】本願の第２の目的である生成水の排出方法の改善された燃料電池は、下記の構成を有するものである。

【００４６】即ち、燃料極と、酸化剤極と及びこれらの両電極に挟持された電解質層を有する発電部と、酸化剤極に接して設けられ酸化剤極から生じる水を吸収する第

１の多孔体と、第１の多孔体に接して設けられ第１の多孔体が保持する水を吸収する第２の多孔体は水の流れる方向に沿って平均細孔径が小さくなるように構成されていることを特徴とする燃料電池である。

【００４７】例えば、メタノール等の液体燃料を用いた燃料電池においては、以下に示す機構で燃料電池として作動する。

【００４８】メタノール等の燃料は燃料極に供給され、酸化剤極には酸素が供給される。メタノールを例とした場合次のような反応が起こる。

【００４９】燃料極（アノード）：$CH_3OH+H_2O \rightarrow CO_2+6H_+ +6e$

酸化剤極（カソード）：$3/2O_2+6H^+ +6e \rightarrow 3H_2O$

全反応：$CH_3OH+3/2O_2 \rightarrow CO_2+2H2O$

すなわち、燃料極ではメタノールが水と等モル反応し、炭酸ガスとプロトンを生じ、プロトンは固体高分子電解質膜を通って燃料極で酸素と反応して３モルの水を生成する。合計では、メタノールと酸素が反応して２モルの水を生成する。このような反応をスムースに行わせるには少なくとも生成する水をすみやかに除去する必要がある。

【００５０】また、小形機器用の電源を想定した場合、特別な動力なしにこれを行う必要がある。

【００５１】そのために本願発明における、酸化剤極の構造は多孔体を酸化剤極表面に接するよう設けるか、あるいは酸化剤極自体を多孔体とし、多孔体の毛細管現象の作用で酸化剤極に生じた水を吸収する。さらに水の回収は、酸化剤極表面に接するよう設けられた多孔体あるいは多孔体からなる酸化剤極自体よりも毛細管力の強い多孔体、すなわち平均細孔径が前記多孔体より小さい多孔体を酸化剤極表面に接するよう設けられた多孔体あるいは多孔体よりなる酸化剤に接触させる。それにより水がスムースに酸化剤極表面より除去されるものである。

【００５２】本発明は、特に酸化剤極で生成する水が液体である温度、すなわち約１００℃以下の温度で作動する燃料電池に適用すると有効である。すなわち、多孔体の毛細管現象による水の吸収は、水が液体の場合に有効に作用するためである。

【００５３】作動温度が約１００℃以下の燃料電池としては、アルカリ型燃料電池、特殊な運転条件下におけるリン酸型燃料電池、固体高分子電解質型燃料電池などがある。特に固体高分子電解質型燃料電池に使用される固体高分子電解質はイオン交換能を有する高分子化合物からなり、これを膜状に形成したものは電解液の流失が無く、アノードとカソードの反応物質の混合を防止され、燃料電池系を小型化、単純化する上で適している。現状ではプロトン電導性の固体高分子膜が実用化しているが、アニオン電導膜を使用してもよい。

【００５４】また、燃料電池の小型化を考慮した場合、

燃料としては水素ガス等の使用が可能である。例えば水素吸蔵合金に吸蔵された水素ガスを用いてもよい。しかし常温で液体であるメタノール、エタノールのようなアルコール類あるいはヒドラジンあるいはアミン酸のような燃料を使用することが実用上好ましい。

【００５５】本願の目的の第３である起電部間の電圧ロスの少ない燃料電池は下記のような構成を有している。即ち、燃料極と酸化剤極およびこれらの電極に挟持された電解質層を有する起電部を備え、複数の起電部が直列に接続され、各起電部の燃料極が共通の燃料流路から燃料が供給され、かつ各起電部の燃料極の電極面が前記燃料流路に面しているか、または各起電部の酸化剤極が共通の酸化剤流路から酸化剤が供給され、かつ各起電部の酸化剤極の電極面が前記酸化剤流路に面している構造の燃料電池において、前記の電解質層が吸水性もしくは保水性物を含有していることを特徴とするものである。

【００５６】すなわち、以上の燃料電池においては、起電部の電解質層として通常の電解質の主要構成物質であるイオン交換能力を有する化合物の他に、膜内部に水分を供給・保持し、あるいは濃度勾配にしたがって水分を通過させることが可能な吸水性もしくは保水性物質を並存させたものが用いられる。

【００５７】以上のように本発明に係る電解質層は自ら吸水性ないし保水性を示すため一方の電極触媒表面で生成した水を速やかに吸収して触媒表面を常に反応性物質と接触できる状態に保つと共に、吸収した水は電解質中を濃度勾配にしたがって拡散し、他方の電極表面の乾燥を防止する働きも示す。さらにこの過程において電解質自体も外部からの水分の添加無しに常に有効なイオン解離、イオン伝導特性を維持できるという優れた性質を示す。

【００５８】したがって、この電解質層を用いた燃料層では、供給する反応物質中には水を混入させずに電解質中に水を供給出来、また、酸化剤極において生じた水はすみやかに吸収されるため、電解質層以外でのイオン伝導を小さく抑えることができる。

【００５９】本発明に係る吸水性もしくは保水性物質としては、澱粉、アクリロニトリル共重合体、架橋アクリル酸塩、架橋ポリエチレンオキサイド等の吸水性高分子化合物、シリカヒドロゲル、変成蛋白質（ゼラチン）等のゲル状化合物などが利用できる。

【００６０】また、電解質としては、固体高分子電解質の場合に本願発明の顕著な効果が得られる。固体高分子電解質としては、プロトン導電性固体高分子電解質として、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー（商品名：Nafion(米国Du Pont 社製) スルホン酸基を有するポリスチレン系の陽イオン交換膜が挙げられる。

【００６１】このような起電部を用いることにより、本発明の骨子である酸化剤極および燃料極に供給する反応物質のいずれの中にも電解質として作用する物質を不可

避混入粒以上は含まず、かつ複数の起電部の端部を互いに直列に接続した構成である燃料電池を実現することができる。

【００６２】次に、複数の発電素子の端部を互いに直列に接続する方法としては各発電素子の集電体を溶接・導電性接着剤などにより直接接続する方法、反応物質の混合・漏れ電流を防止するために導電板などを介して接続する方法、あるいは発電部を作製する際に複数の発電部を予め直列接続されるように一体化させて作製する方法などが採用できる。

【００６３】さらに、これらの方法において電解質の漏れを抑えるために複数の起電部の接続部分を撥水処理することも有効である。

【００６４】次に本願の目的の第４である電極表面に生じる被毒現象を抑えるための燃料電池は、燃料極と酸化剤極及びこれら両電極に挟持された電解質層を備えた燃料電池において、燃料極をアノーディックに分極させる機構を備えたことを特徴とするものである。

【００６５】即ち、本発明においては、燃料電池の運転時に燃料極表面の被毒生成物が生じた場合に、燃料極に対極を接続しアノーディックに分極させ、前記被毒生成物を酸化除去するものである。それにより、長時間安定した出力の得られる燃料電池が得られる。

【００６６】さらに通常燃料電池においては、燃料極、酸化剤極および電解質からなる起電部を複数個直列に接続して用いている。この場合には、前記分極操作を各起電部ごとにローテーションとして行うことが好ましい。これにより運転を中断することなく、被毒生成物の除去を行うことができる。

【００６７】

【実施例】以下、本発明の実施態様について説明する。まず、本願の目的の第１である、液体燃料および酸化剤ガスの供給システムの簡素化、ならびに構造の簡素化により、高効率維持した上で小型化された燃料電池について説明する。

【００６８】図１は、一実施例の燃料電池の要部構成を示す一部切り欠き斜視図である。同図において、１は燃料極（アノード）２と酸化剤極（カソード）３とにより挟持された電解質板であり、これら電解質板１、燃料極２および酸化剤極３によって起電部４が構成されている。ここで、燃料極２および酸化剤極３は、燃料や酸化剤ガスを流通させると共に電子を通すように、導電性の多孔質体で形成されている。

【００６９】そして、上記したような起電部４をセパレータ５を介して複数積層することにより、電池本体となるスタック６が構成されている。このスタック６は、基本的には起電部４の積層面が垂直方向に対して平行となるように設置される。なお、上記セパレータ５は、発生した電子を伝導する集電板の機能も果たすため、導電性材料により形成される。さらに必要に応じて、燃料極２

や酸化剤極３と電解質板１との間に、層状、島状、あるいは粒状等の触媒層を形成することもあるが、本発明はこのような触媒層の有無に制約を受けるものではない。また、燃料極２や酸化剤極３自体を触媒電極としてもよい。

【００７０】ここで、本発明の燃料電池において、動力を必要とせずに酸化剤ガス例えば空気を効果的に流すためには、酸化剤ガスがスタック６に対して垂直方向に流れるような構造とする必要がある。特に、スタック６の下部から上部に向かって酸化剤ガスを流すことにより、電池反応を生じた結果発生する熱で、酸化剤ガスは極めて円滑に流れることになる。そこで、この実施例では、セパレータ５の酸化剤極３と接する面に、酸化剤ガスを垂直方向（図中、ｚ方向）に流す酸化剤ガス供給溝７を連続溝として設けている。

【００７１】また、ガスの密度は液体に比べると著しく小さいため、電池反応に必要な液体燃料と酸化剤ガスのバランスを考えると、液体燃料の供給より酸化剤ガスの供給を増す構造にすることが効率、性能、ひいては電池の小形化のために有利である。この観点からは、酸化剤ガス供給溝７の断面積を大きくするほど有利になるが、溝断面積を大きくするために溝幅を大きくし過ぎると、電気的な接触面積が小さくなってロスが生じ、また深さを深くし過ぎると、電極厚さもしくはセパレータ５の厚さが厚くなって小型化には不利となる。また、溝の断面積を小さくして溝数を多くすると、ガス供給溝７内での酸化剤ガスの圧力損失が大きくなり、酸化剤ガスを円滑に流すことが困難となる。従って、溝７の幅としては０．５～２０㎜程度が、また溝７の深さとしては０．２～２㎜程度が好ましい。なお、これら酸化剤ガス供給溝７の形状は、後述する燃料ガスの供給方法等を考慮して決定するものとする。

【００７２】上述したように、この実施例におけるセパレータ５は、酸化剤ガスを流すチャンネルとしての機能を併せ持つものである。このように、セパレータとチャンネルの両方の機能を有する部品５（以下、チャンネル兼用セパレータと記す）を用いることにより、より部品点数を削減することができ、小形化をより一層図ることが可能となる。なお、上記セパレータ５に代えて通常のチャンネルを用いることも可能である。

【００７３】上記したようなチャンネル兼用セパレータ５は、孔のない金属板で形成してもよいし、また多孔質体であってもよく、液体燃料と酸化剤ガスとを分離し得るものであればよい。なお、多孔質体を用いる場合には、液体燃料が酸化剤極３に侵入しないように、チャンネル兼用セパレータ５の燃料極側の面および酸化剤極側の面の少なくとも一方の孔を塞ぐことが好ましい。さらに、酸化剤ガスの流れをよくするために、多孔質体からなるチャンネル兼用セパレータ５の孔径は、酸化剤極３となる多孔質体の孔径より大きく設定することが好ましい。

【００７４】さらに、酸化剤ガス供給溝７の形は、上述したような条件を満足するものであれば特に制約を受けるものではなく、例えば図２に示すように、金属薄板をプレスや圧延等で折り曲げ加工したチャンネル兼用セパレータ８を用いることも可能である。このようなセパレータ８は、酸化剤極３側に酸化剤ガス供給溝７が設けられると共に、燃料極２側にも連続溝９を設けることができる。また、チャンネル兼用セパレータ５（８）に酸化剤ガス供給溝７を設けると共に、酸化剤極３にも酸化剤ガスを垂直方向に流す溝を設けることも可能である。

【００７５】上記したスタック６の少なくとも１つの側面には、この面に沿って液体燃料導入路１０が形成されるように、燃料導入路構成部材１１が設置されている。そして、上記液体燃料導入路１０内に導入された液体燃料（通常、電解質である例えば希硫酸と燃料となるメタノールとの混合液体）は、スタック６の側面から毛管力で燃料極２に供給される。ここで、酸化剤ガスを下部から上部に向って流す際に、液体燃料導入路１０をスタック６の上部もしくは下部に設けると、スタック６の構造が極めて複雑となる。よって、液体燃料導入路１０は、スタック６の外周面のうち、上下面を除いた４つの面のいずれかに沿って設けると共に、酸化剤ガスの流れと直交するような方向（図中、ｘ方向）に設けることが重要である。また、液体燃料導入路１０中の液体燃料を毛管力でスタック６の側面から燃料極２に供給するためには、上記した４つのスタック側面のうち、起電部４の端面で構成される２つの側面の少なくとも一方（例えば側面４ａ）に沿って、液体燃料導入路１０を設ける。すなわち、上記液体燃料導入路１０は、スタック６の外周面のうち、起電部４の端面で構成される面、換言すると燃料極２の端面を含む面で、かつ酸化剤ガスの流れと平行に配置された少なくとも１つの面４ａに沿って、酸化剤ガスの流れと直交するような方向に設けられている。また、毛管力で液体燃料を燃料極２に供給するために、液体燃料導入路１０内に導入された液体燃料が、上記起電部端面４ａに直接接触するような構成とされている。

【００７６】これらによって、酸化剤ガスの流れを阻害することなく、燃料極２の端部全面を液体燃料と接する構造とすることができ、液体燃料導入路１０中の液体燃料を毛管力で円滑に燃料極２に供給することが可能となる。そして、この実施例の燃料電池は、酸化剤ガスの供給方向（ｚ方向）と液体燃料のスタック６端面への導入方向とを基本的には直交させているために、構造を簡素化することができると共に、構造上の制約が少なく、よって小形化することが可能となる。

【００７７】なお、上記燃料導入路構成部材１１は、スタック６の締め付け部材と共通としてもよいし、また別途設けることも可能である等、その構成や材料は特に限定されるものではない。ただし、燃料導入路構成部材１

１のスタック６側面と接する部分は、電池間の短絡を防ぐために、絶縁されていなければならない。これは、例えば燃料導入路構成部材１１自体を絶縁材料で構成したり、あるいは燃料導入路構成部材１１とスタック６との間に絶縁材料を介在させることにより行う。

【００７８】上述した液体燃料導入路１０の形状は、基本的には図示を省略した燃料貯蔵タンクから液体燃料が導入され、この導入された液体燃料が燃料極２に毛管力で供給されるものであればよい。燃料貯蔵タンクから液体燃料導入路１０に液体燃料を供給する方法の一つに、燃料貯蔵タンクの液体燃料を自然落下させて、液体燃料導入路１０に導入する方法がある。この方法は、スタック６の上面より高い位置に燃料貯蔵タンクを設けなければならないという構造上の制約を除けば、液体燃料導入路１０に確実に液体燃料を導入することができる。他の方法としては、液体燃料導入路１０の毛管力で、燃料貯蔵タンクから液体燃料を引き込む方法が挙げられる。この方法によれば、燃料貯蔵タンクと液体燃料導入路１０との接続点、つまり液体燃料導入路１０に設けられた燃料入口の位置を、スタック６の上面より高くする必要がなくなり、例えば上記自然落下法と組み合せると、燃料タンクの設置場所を自在に設定することができるという利点がある。

【００７９】液体燃料導入路１０に毛管力を付与するには、液体燃料の種類や燃料導入路構成部材１１の材質によって異なるものの、液体燃料導入路１０の隙間（図中、ｔで示す）を０．２～５㎜程度とすることが好ましい。液体燃料導入路１０の隙間ｔが０．２㎜未満となると、液体燃料の供給不足を生じるおそれがあり、また５㎜を超えると、十分な毛管力が得られないおそれが生じる。さらに、電池の作動を長期間止めた際に、液体燃料導入路１０内の液体燃料は揮散して無駄になることや、揮散に伴う臭気等を考慮すると、液体燃料導入路１０の体積は小さい方が有利である。また、毛管力を向上させることも考慮して、液体燃料導入路１０の隙間ｔは３㎜以下とすることがより好ましい。

【００８０】ただし、毛管力で液体燃料導入路１０に導入された液体燃料を、引き続き円滑に毛管力で燃料極２に供給するためには、液体燃料導入路１０の毛管力より燃料極２への毛管力のほうが大きくなるように設定することが重要である。さらに、液体燃料導入路１０の毛管力を向上させるために、その内部に絶縁性の多孔質体や繊維を配置してもよい。この場合、上記液体燃料導入路１０の隙間ｔは５㎜を超えてもよい。なお、液体燃料導入路１０の数は、スタック６の側面に沿って１つに限定されるものではなく、他方のスタック側面にも液体燃料導入路１０を形成することも可能である。

【００８１】また、上述したような燃料貯蔵タンクは、電池本体から着脱可能とすることができる。これにより、燃料貯蔵タンクを交換することで、電池の作動を継

続して長時間行うことが可能となる。この場合、電池交換時にも装置を継続して作動させるために、燃料貯蔵タンクを切り離した際に、電池内に燃料が残っている必要がある。このような燃料貯蔵部は、液体燃料導入路１０と燃料極２への供給部、あるいは燃料極２自体であり、燃料貯蔵タンクの交換時間を考えると、残存する燃料の量は少なくとも１分以上は装置を作動できる量とすることが望ましい。また、燃料貯蔵タンクから液体燃料導入路１０への液体燃料の供給は、上述したような自然落下や、タンク内の内圧等で液体燃料を押し出すような構成としてもよいし、また液体燃料導入路１０の毛管力で燃料を引き出すような構成とすることもできる。この場合、自然落下やタンク内の内圧による場合には、燃料貯蔵タンクの出口隙間は液体燃料導入路１０の隙間に制約されないが、毛管力による場合は液体燃料導入路１０の隙間より燃料貯蔵タンクの出口隙間を大きくすることが望ましい。

【００８２】上述したような方法によって、液体燃料導入路１０内に導入された液体燃料は、毛管力により燃料極２に供給される。この液体燃料を燃料極２側に引き込むための毛管力としては、まず燃料極２となる多孔質体自体の毛管力が挙げられる。このような毛管力を利用する場合、多孔質体である燃料極２の孔を連結させた、いわゆる連続孔とし、その孔径を制御すると共に、液体燃料導入路１０側の燃料極２側面から少なくとも他の一面まで連続した連通孔とすることにより、液体燃料を横方向でも円滑に毛管力で供給することが可能となる。また、電池面積が大きくなると、液体燃料の供給速度が遅くなるばかりでなく、液体燃料の入り口側で集中的に電池反応が進行するため、液体燃料導入路１０から遠くなるほど燃料の供給量が減少するおそれがある。このような場合には、前述した条件を満足する他方のスタック面にも液体燃料導入路１０を設けることが有効である。

【００８３】燃料極２となる多孔質体の孔径等は、液体燃料導入路１０内の液体燃料を引き込み得るものであればよく、特に限定されるものではないが、液体燃料導入路１０の隙間を考慮した上で、０．２～３００μｍ程度とすることが好ましい。また、多孔質体における孔の連続性の指標となる孔の体積は、３５～８０％程度とすることが好ましい。孔径を０．２μｍより小さくすると、燃料極２の製造が困難となり、また３００μｍを超えると毛管力が低下してしまう。また、孔の体積が３５％未満となると連続孔の量が減り、閉鎖された孔が増えるため、毛管力を十分に得ることができなくなる。逆に、孔の体積が８０％を超えると、連続孔の量は増加するものの、強度的に弱くなると共に製造が困難となる。実用的には、孔径は０．５～１００μｍの範囲、また孔の体積は４５～７５％の範囲とすることが望ましい。

【００８４】また、液体燃料を毛管力で燃料極２内に引き込むためには、燃料極２中の空気が引き込まれた液体

燃料で追い出されるように、液体燃料導入路１０側の側面以外の側面の少なくとも一つを開放することが好ましい。ただし、燃料極２の上記した面以外の側面は、液体燃料の揮発を抑制する上で塞ぐことが好ましい。

【００８５】液体燃料を燃料極２側に引き込むための毛管力としては、上述した燃料極２となる多孔質体自体の毛管力に限らず、例えば図３に示すように、チャンネル兼用セパレータ５の燃料極２と接する面に、液体燃料供給溝１２を連続溝として水平方向（図中、ｙ方向）に設け、この液体燃料供給溝１２の毛管力を利用して液体燃料を燃料極２側に引き込むよう構成することも可能である。この場合、液体燃料導入路１０は、少なくとも液体燃料供給溝１２の開放端部と液体燃料が直接接するように設けるものとする。また、液体燃料供給溝１２の毛管力と燃料極２となる多孔質体自体の毛管力とを併用することも可能である。

【００８６】上記液体燃料供給溝１２の形状は、毛管力が発揮できれば特に制約を受けるものではないが、少なくとも溝１２による毛管力を燃料極２の毛管力より小さくする必要がある。もし溝１２の毛管力が燃料極２のそれより大きいと、液体燃料導入路１０中の液体燃料は、液体燃料供給溝１２内には供給されるものの、燃料極２には供給することができなくなる。液体燃料供給溝１２の形状は、チャンネル兼用セパレータ５の構成材料と液体燃料との濡れ性によって異なるものの、その幅は０．２～１０㎜の範囲とすることが好ましい。

【００８７】液体燃料供給溝１２の幅が１０㎜を超えると、毛管力が小さくなり、結局燃料極２の毛管力が主体となって、液体燃料供給溝１２を形成した意味がなくなる。逆に、溝１２の幅が０．２㎜未満となると、毛管力は向上するものの、液体燃料の供給が電池反応に追い付かなくなる上に、通常の製法では溝を切るのが難しく、特殊な製法が必要になる。溝の深さについても同様で、溝の深さとしては０．１～２㎜の範囲とすることが好ましい。特に、溝１２の深さを深くしすぎると、チャンネル兼用セパレータ５の肉厚を厚くせざるを得ず、その結果小型化を阻害することとなる。さらに、燃料の供給を止めて発電を中止した際に、多量の液体燃料が残存していると、揮散して無駄になるばかりでなく、揮散に伴って臭気を発するおそれがあるため、溝の深さは１㎜以下とすることがより好ましい。また溝の幅は、同様な理由に加えて電気的な接触を多くするため、５㎜以下とすることがより好ましく、望ましくは３㎜以下である。

【００８８】また、上記液体燃料供給溝１２は、液体燃料導入路１０からその毛管力で液体燃料を引き込むものであるため、前述したように、燃料貯蔵タンクから液体燃料導入路１０にその毛管力で液体燃料を導入する場合には、液体燃料導入路１０の毛管力より液体燃料供給溝１２の毛管力のほうが大きくなるように設定する。このような毛管力の差は、基本的には液体燃料導入路１０と液体燃料供給溝１２の断面積、およびセパレータ５の構成材料と燃料導入路構成部材１１の材料で決まるものであるが、望ましくは液体燃料導入路１０の隙間ｔより液体燃料供給溝１２の幅および深さの少なくとも一方を小さくすることが好ましい。このように、液体燃料供給溝１２の形状は、燃料極２となる多孔質体や液体燃料導入路１０の形状を考慮した上で設定するものとする。また、液体燃料供給溝１２の形状は、酸化剤ガス供給溝７の形状をも考慮する必要があり、例えば酸化剤ガス供給溝７の幅および深さが液体燃料供給溝１２のそれより１．１～２０倍程度となるように設定することが好ましい。さらに望ましくは１．２～１０倍程度である。

【００８９】上記液体燃料供給溝１２は、必ずしも水平に設けなければならないものではなく、垂直方向（ｚ方向）に向かって45度～90度の範囲で傾けて形成してもよい。ただし、傾きが大きくなると、液体燃料供給溝１２の形成領域が狭くなり、それだけ有効な燃料供給路は減少することになるため、傾きとしては30度以下にすることが望ましい。なお、液体燃料導入路１０をスタック６の両面に設ける場合はこの限りでない。

【００９０】このように、チャンネル兼用セパレータ５に例えば水平方向に延びる液体燃料供給溝１２を設けることによって、燃料極２の端部全面から液体燃料が燃料極２に供給されると共に、溝１２を通して燃料極２の横方向にも同時に燃料を供給できるため、液体燃料導入路１０内の液体燃料を、より一層円滑に燃料極２に供給することが可能となる。これにより、起電部４全面で均一に電池反応を進行させることが可能となり、高効率を達成することができる。なお、上記した実施例では、チャンネル兼用セパレータ５に酸化剤ガス供給溝７と液体燃料供給溝１２の両方を形成したものについて説明したが、燃料極２および酸化剤極３に対して個々にチャンネルを設置してもよい。このような場合には、両チャンネル間にガスを透過させない導電性板を設置したり、少なくとも一方のチャンネルの面の孔を塞ぐ等によって、液体燃料と酸化剤ガスとの分離を図るようにする。ただし、部品点数の削減、ひいてはより一層の小形化を可能とするためには、チャンネルを兼用することが好ましい。

【００９１】また、液体燃料導入路１０から燃料極２に毛管力で液体燃料を引き込むにあたって、毛管力の向上は重要である。毛管力は、前述したように毛管通路の隙間が小さく、かつ毛管通路の液体燃料に対する濡れ性が大きいほど大きくなる。毛管通路の液体燃料に対する濡れ性を大きくする観点からは、毛管力を起こす毛管部表面の改良が有効で、特に該表面に酸化被膜を設けることが有効である。すなわち、燃料極２の多孔質体内表面やチャンネル兼用セパレータ５に設けた液体燃料供給溝１２の内面に酸化被膜を設けることによって、毛管力は著しく大きくなり、液体燃料を電池内に引き込む速度が速

くなるばかりでなく、液体燃料の到達距離を延ばすことができる。これにより、燃料電池の面積が大きくても対応できるようになるばかりでなく、電池を立ち上げる際の所要時間を短くすることができる。ただし、上記酸化被膜は、多孔質体の空孔率を低下させないように形成することが好ましい。特に、液体燃料導入路１０と接する燃料極２の端面では、酸化被膜の形成により液体燃料の入口を塞がないようにすることが重要である。

【００９２】ところで、燃料極２は、電池反応の結果発生した電子を伝導しなければならない。従って、燃料極２表面に設けられる酸化被膜は、上記電子伝導を阻害してはならない。燃料極２に設ける酸化被膜が絶縁性であるならば、燃料極２のセパレータ５やチャンネル等と接触する面の表面を除いて酸化被膜を形成する。また、液体燃料供給溝１２内に酸化被膜を設ける場合においても、その内表面に限定して酸化被膜を形成する。

【００９３】また、液体燃料導入路１０への液体燃料の導入を毛管力で行う場合には、液体燃料導入路１０の内表面についても酸化被膜の形成が有効である。

【００９４】このような酸化被膜の形成方法としては、酸化雰囲気中や水蒸気雰囲気中で温度を上げて金属の表面を酸化させる方法や、アルカリ等の薬品で処理する方法等が挙げられる。また、酸化被膜の除去は、その部分を機械的方法、例えば研摩や切削等により行うことができる。

【００９５】上記した各実施例においては、チャンネル兼用セパレータ５を介して起電部４を積層したスタック６を有する燃料電池について説明したが、本発明の燃料電池においてセパレータやチャンネルは必ずしも必要なものではない。例えば、図４に示すように、電解質板１を燃料極２と酸化剤極３とで挟持した起電部４を、直接複数積層してスタック１３を構成することも可能である。この際、酸化剤ガス供給溝７は、例えば図４に示したように、燃料極２の酸化剤極３と接する面に垂直方向に連続溝として形成したり、また図５に示すように、酸化剤極３の燃料極２と接する面に垂直方向に形成する。また、図６に示すように、酸化剤極３の電解質板１と接する面に酸化剤ガス供給溝７を設けてもよい。さらには、酸化剤ガス供給溝７は電解質板１や燃料極２に接していなくともよい。このように、燃料極２や酸化剤極３に直接、酸化剤ガス供給溝７を形成することによっても、酸化剤ガスを円滑に流すことができる。なお、これら以外の構成、すなわち液体燃料導入路１０等は、前述した実施例の燃料電池と同様な構成とされている。そして、上記構成とすることにより、部品点数をより削減することができるため、より一層小形化を図ることができる。

【００９６】また、上記したように燃料極２と酸化剤極３とが直接接するような構成とする場合には、燃料極２から酸化剤極３に液体燃料が引き込まれることを防止する必要がある。酸化剤極３に液体燃料が引き込まれると、酸化剤ガスが流れにくくなり、電池反応を阻害することになるためである。上記した酸化剤極３への液体燃料の侵入を防止する方法としては、基本的には酸化剤極３となる多孔質体の孔径を、液体燃料を毛管現象で引き込まないような大きさに制御すればよい。ただし、適用する機器によっては、上記孔径を毛管現象で液体燃料を引き込むような大きさにしなければならない場合がある。そのような場合には、酸化剤ガス供給溝７が燃料極２または酸化剤極３のいずれに形成されているかにかかわらず、燃料極２となる多孔質体の酸化剤極３側の面の孔を塞げばよい。ただし、酸化剤極３に酸化剤ガス供給溝７を設ける場合、酸化剤極３の溝７を除く燃料極２側の面の孔を塞いでもよいが、液体燃料が酸化剤ガス供給溝７の側面を通して酸化剤極３に侵入するおそれがあり、この場合は酸化剤極３の燃料極２との接触面および酸化剤ガス供給溝７の側面の孔を塞ぐことが好ましい。

【００９７】上記孔を塞ぐ方法としては、燃料極２と酸化剤極３との導通を阻害しない材料をスラリー状にして塗布したり、当該面に研摩や研削等の加工を施し、その際に多孔質体に生ずる塑性変形で孔を塞ぐ方法や、さらには電子ビームやレーザにより当該面を溶融、凝固させる方法等が挙げられる。また、酸化剤ガス供給溝７を酸化剤極３に形成する場合には、燃料極２と酸化剤極３との界面に、液体燃料を通さない例えば金属板等の導電性材料を挟むことによっても、酸化剤極３に液体燃料が侵入することを防止することができる。

【００９８】ところで、上記した各実施例の燃料電池は、いずれも液体燃料導入路１０中の液体燃料が多孔質体である酸化剤極３の端部や電解質板１の端部に直接接する構造となっている。特に、酸化剤極３は、多孔質体でなければガスを電解質板１に供給できないため、その端部で液体燃料と接する場合には、液体燃料が酸化剤極３に毛管力で引き込まれ、引き込まれた液体燃料は酸化剤ガスの通路を閉塞させることとなる。従って、液体燃料が酸化剤極３の端部から入り込むのを防ぐ必要がある。

【００９９】酸化剤極３への液体燃料の侵入の防止は、基本的には酸化剤極３となる多孔質体の孔径を、液体燃料を毛管力で引き込まないような大きさに制御すればよい。ただし、適用する機器によっては、上記孔径を毛管力で液体燃料を引き込むような大きさとしなければならない場合がある。このような場合の液体燃料の侵入防止は、例えば酸化剤極３の液体燃料導入路１０側の面の孔を塞いだり、あるいは酸化剤極３の液体燃料導入路１０と接する面をシール部材で覆う等の方法により行う。これらの具体的な方法としては、例えば金属、無機物、セラミックス、有機物等の板、箔、膜等で側面を被覆したり、これらの単独もしくは複合粉末等をスラリー状に塗布する方法等が例示される。また、前述した塑性変形を

利用する方法や溶融、凝固させる方法を適用することも可能である。

【０１００】また、後者の酸化剤極３の側面をシール部材で覆う方法としては、セパレータ５やチャンネル等を用いる場合には、例えば図７に示すように、酸化剤極３および電解質板１の側面に位置するように、燃料極２とチャンネル兼用セパレータ５とでシール部材１４を挟む方法が挙げられる。この場合、シール部材１４が電子伝導性を持っていると、燃料極２間の短絡が起って出力が得られなくなるため、シール部材１４は絶縁性材料で形成する。なお、シール部材１４は、必ずしも燃料極２とチャンネル兼用セパレータ５との間に挟まなければならないものではなく、例えば燃料極２間に挟んだり、あるいは酸化剤極３の側面のみに挟むこともできる。

【０１０１】また、セパレータやチャンネル等を用いない場合には、例えば図８に示すように、燃料極２間に同様なシール部材１４を挟むことにより、酸化剤極３の側面をシール部材で覆うことができる。この際、シール部材１４を酸化剤極３の側面のみに挟むこともできる。

【０１０２】ところで、起電部４を積層したスタック６（１３）では、起電部４間の電気的な接触を確保するため、スタック６（１３）を締め付けなければならない。この場合、上記シール部材１４をゴム弾性を有する材料で構成することにより、換言すれば起電部４を締め付けた際に、起電部４部品やチャンネル兼用セパレータ５（以下、スタック構成部品と記す）間に挟んだシール部材１４がゴム弾性的に変形することにより、上記した電気的な接触を確実に得ることができると共に、液体燃料のシール効果を得ることができる。

【０１０３】すなわち、スタック構成部品間に挟む材料が変形しない剛体材料の場合、この剛体材料の厚さがそれにより覆われるスタック構成部品の厚さより薄ければ、スタック構成部品と剛体材料との間に隙間ができるため、液体燃料のシールはできない。逆に、剛体材料の厚さがそれにより覆われるスタック構成部品の厚さより厚ければ、スタック６（１３）を締め付けても、酸化剤極３や電解質板１等の間に隙間ができて、電気的な接触が確保できなくなる。原理的には、上記した厚さが同じであれば、電気的な接触と液体燃料のシールの両立は可能であるが、実際には起電部４部品の厚さを厳密に一定にすることは困難である。

【０１０４】これに対して、スタック構成部品間に挟むシール部材１４にゴム弾性を持たせることにより、スタック６（１３）を締め付けた際にシール部材１４の変形で、スタック構成部品の厚さとシール部材１４の厚さの差を吸収させることができる。これにより、電気的な接触と液体燃料のシール性を確実に得ることとが可能となる。ゴム弾性材料としては、例えば生ゴムやテフロン製のゴム等、ゴム弾性を発揮するものであれば種々の材料を使用することができる。

【０１０５】また、上述したようにスタック構成部品間にシール部材１４を挟む場合、酸化剤極３への液体燃料の侵入をさらに確実に防止するためには、図９に示すように、酸化剤極３とシール部材１４との間に隙間１５を形成し、シール部材１４と酸化剤極３とが直接接しないような構成とすることが効果的である。これにより、万一シールの不具合部から液体燃料が洩れた際にも、液体燃料が直接酸化剤極３に引き込まれるのを避けることができる。さらに、液体燃料の酸化剤極３への混入防止を確実にするには、酸化剤極３の側面の孔を塞ぐことである。

【０１０６】なお、酸化剤極３の液体燃料導入路１０と反対側の側面は、ゴム弾性を有するシール部材を必ずしも設ける必要はなく、絶縁性の電池収納部材の一部をシール材として兼用してもよい。この場合、酸化剤極３への液体燃料の侵入を防ぐ観点から、少なくとも酸化剤極３の端部と電池収納部材との間に隙間を設けることが好ましい。

【０１０７】ところで、図１ないし図９においては、燃料極２、電解質板１および酸化剤極３が平面で接している場合を示したが、電池面積を大きくするために、それぞれの接触面を曲線状としてもよい。図１０には、燃料極２と電解質板１との接触面が波状である場合を示す。波状面は、燃料極２と電解質板１との接触面、もしくは酸化剤極３と電解質板１との接触面の少なくとも一方に形成されていればよいが、電池反応の観点からは燃料極２と電解質板１との接触面が波形をしていることがより好ましい。

【０１０８】また、本発明の燃料電池においては、さらに燃料極の電解質板と接する面に、垂直方向の溝を設けることにより、燃料極での液体燃料の分解反応により生じた二酸化炭素を効率よく排出させることができる。

【０１０９】本発明の燃料電池においては、前述したように、スタック６（１３）は起電部４間の電気的な接触を確保するために締め付けなければならない。この締め付けには、従来の燃料電池と同様な方法を適用することも可能であるが、図１１に示すようにスタック１６を、絶縁性を示しかつゴム弾性を有する材料で形成した電池締め付け部材１７で締め付けるような構成とすることも可能である。このような電池締め付け部材１７を用いることにより、スタック１６の締め付けを容易にかつ確実に行うことが可能となる。

【０１１０】上記したように電池締め付け部材１７を用いる際、その内寸法はスタック１６を締め付けるために、スタック１６の外寸法より小さくする。そして、電池締め付け部材１７を広げ、その中にスタック１６を挿入した後、電池締め付け部材１７を広げている力を解放し、ゴム弾性材料の復元力でスタック１６を締め付ける。この場合、液体燃料導入路１０は、図１１に示すように、電池締め付け部材１７に設けてもよいし、電池締

め付け部材１７とは別部品として形成することも可能である。

【０１１１】ところで、上記したゴム弾性を示す材料で形成した電池締め付け部材１７は、前述の各実施例で示したメタノール燃料電池に限らず、各種の燃料電池に使用することができる。ただし、ゴム弾性材料の耐熱温度が燃料電池の運転温度以上であることが適用条件となる。このようなことから、一般的な耐熱性ゴム材料を使用する場合には、上述したメタノール燃料電池をはじめとして、例えばリン酸型燃料電池、固体高分子電解質型燃料電池、アルカリ性電解液型燃料電池、ヒドラジン燃料電池等に適用することが可能である。また、ゴム弾性を示す材料としては各種のゴムに限らず、金属製スプリング等を用いることも可能である。このような場合には、溶融炭酸塩型燃料電池や固体電解質型燃料電池等にも適用することができる。

【０１１２】上述したゴム弾性を示す材料で形成した電池締め付け部材を、一般的な燃料電池に適用する場合には、例えば図１２に示すように、燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質板、さらに必要に応じてガスチャンネルを有する起電部（セル）を、必要に応じてセパレータを介して複数積層したスタック１８の周囲を、上述した実施例と同様に、ゴム弾性を示す材料で形成した電池締め付け部品１９で締め付ける。

【０１１３】図１２では、スタック１８の４周囲から電池締め付け部品１９で均一に締め付けた例を示したが、締め付け力は少なくともスタック１８の積層方向に加わるような構成であればよい。すなわち、スタック１８を締め付ける本来の目的は、各電池部品間の接触をよくし、部品間の接触抵抗に起因する電気抵抗を極力小さくすることにあるため、その締め付け力は少なくともスタック１８の積層方向に加わっていればよい。そこで、図１３に示すように、スタック１８の積層方向にゴム弾性部品２０ａを設けた電池締め付け部品２０等を用いることも可能である。

【０１１４】図１２に示したように、スタック１８の外周面全てをゴム弾性材料で覆う場合には、電池締め付け部品１９は断熱材としても機能する。また、図１３に示したように、スタック１８の側面の一部を開放するような電池締め付け部品２０の場合には、その開放部２０ｂから電池反応で生じた熱を外部に逃がすことができる。これらは、燃料電池の使用形態に応じて選択することができ、例えば初期の稼働性の向上を図る場合や、燃料電池からの放熱が周囲の部品等に対して悪影響を及ぼすような場合には、図１２に示したような電池締め付け部品１９が好適である。また、過度の蓄熱が燃料電池に悪影響を及ぼすような場合には、図１３に示したような電池締め付け部品２０が好適である。なお、図１２に示したような電池締め付け部品１９を用いる場合には、別途燃料電池の冷却機構を設けて使用することもできる。

【０１１５】また、図１２や図１３に示した電池締め付け部品１９、２０を用いる場合に、スタック１８の面方向の締め付け力が大きすぎると、スタック１８の角部に過度の力が加わり、角部が損傷を受ける可能性がある。このため、基本的にはスタック１８の面方向への力で、角部が損傷しない範囲に締め付け力を調整する必要があるが、スタック１８の角部を剛性材料で覆った後、電池締め付け部品１９、２０で締め付けることが好ましい。特に、図１４に示すように、スタック１８より大面積の剛性部材２１を、スタック１８の積層方向の両端面に設置し、その上からゴム弾性材料からなる電池締め付け部品１９（２０）で締め付けることによって、スッタク１８の各角部１８ａにかかる力をほとんど無視できる程度にまで低減することができる。なお、剛性材料がセル間を短絡させるような構造の場合、例えば剛性材料がスタック１８の角部を囲むように折り込んだ構造の場合には、スッタク１８との間で絶縁を図る必要がある。ただし、剛性材料を電気の取り出し板と兼用する場合には、導電性の１枚板であることが好ましい。

【０１１６】電池締め付け部品の構造としては、図１２や図１３に示したものに限らず、上述したように、少なくともスタックの積層方向をゴム弾性で締め付けられる構造であればよく、例えば図１５や図１６に示すように、ゴム弾性材料と剛性材料とを組み合わせて電池締め付け部品を構成することも可能である。

【０１１７】図１５は、スタック１８の積層方向の両端面にそれぞれ剛性部材２２を配置し、これら剛性部材２２間を、スタック１８の側面を覆うようなゴム弾性部品２３で接続すると共に、スタック１８を積層方向に締め付けた構造を示している。また、図１６は、スタック１８の積層方向の両端面にそれぞれ剛性部材２２を配置し、これら剛性部材２２を含めた周囲を帯状のゴム弾性部品２４で締め付けた構造を示している。このように、ゴム弾性材料と剛性材料との組み合わせは、少なくともスタックの積層方向がゴム弾性で締め付けられていればよく、各種の組み合わせを使用することができる。

【０１１８】上述したような各種の電池締め付け部品は、スタック１８が外部マニホールド方式であればマニホールドの上から締め付けてもよい。この場合、図１１に示したように、電池締め付け部品の一部をマニホールドと兼用することもできる。

【０１１９】また、上述した各種の電池締め付け部品は、スタックを締め付けるために、少なくともスタックの積層方向に対応する内寸法を、スタックの積層方向外寸法より小さくする必要があり、実際に締め付けを行う場合には、電池締め付け部品を一旦広げ、その中にスタックを挿入した後、電池締め付け部品を広げている力を解放しなければならない。この際、電池締め付け部品を広げ、かつスタック挿入後に力を解放することを容易にするために、図１７に示すように、電池締め付け部品２

５の内側４隅に広げるための切り欠き２５ａを設けておくことが好ましい。上記した４隅の切り欠き２５ａに電池締め付け部品２５を広げるための棒を差し込み、力を解放した後に棒を引き抜くことによって、容易にスタックを締め付けることが可能となる。また、図１４に示したように、スタック１８より大面積の剛性部材２１を両端面に設置し、電池締め付け部品１９とスタック１８との間に形成される空間を利用して、電池締め付け部品１９を広げると共に、力の解放を容易にすることもできる。

【０１２０】なお、上述した電池締め付け部品に用いるゴム弾性材料としては、絶縁性を有すると共に、スタックの積層方向に必要な締め付け力が得られるものであれば、種々のゴム材料を用いることができ、例えば生ゴムやテフロン製ゴムが例示される。また、燃料電池の種類によって、耐熱性、耐酸性や耐アルカリ性を有するゴム材料を使用する。

【０１２１】上述したようなゴム弾性でスタックの少なくとも積層方向を締め付ける電池締め付け部品を用いることによって、従来のボルト締め方式等に比べて、締め付け作業が容易になり、かつ締め付け部品自体の小形、軽量化を図ることができるため、燃料電池の小形化に大きく寄与する。また、締め付け力を容易に調整することができるため、各種の燃料電池に対する対応が容易である。

【０１２２】また、本発明の燃料電池は、前述したように燃料極２および酸化剤極３における触媒層の有無等に限定されるものではないが、毛管力で燃料極２に液体燃料を供給する構成であるため、燃料極２側の酸化反応の効率を高めると共に、生成するプロトンの移動性を高めることが好ましい。このような要求を満たす方法としては、例えば燃料極２を、耐熱耐酸性の担持体上に概ね互いに重ならないで島状に燃料酸化触媒を存在させ、少なくとも燃料酸化触媒の表面に耐熱耐酸性のプロトン伝導性物質を存在させた燃料酸化触媒粒子で構成する方法が挙げられる。

【０１２３】上述したような燃料酸化触媒粒子の具体例としては、

(a) 耐熱耐酸性の担持体上に、概ね互いに重ならないで島状に燃料酸化触媒を存在させ、少なくとも該燃料酸化触媒の表面を耐熱耐酸性のプロトン伝導性薄膜で覆った燃料酸化触媒粒子。

【０１２４】(b) 耐熱耐酸性の担持体上に、概ね互いに重ならないで島状に燃料酸化触媒を存在させ、少なくとも該燃料酸化触媒の表面を耐熱耐酸性を有する高分子ネットワークでプロトン伝導性物質を保持させた薄膜で覆った燃料酸化触媒粒子等が例示される。

【０１２５】上記 (a)および (b)のいずれにおいても、燃料極２は基本的には、燃料酸化触媒を担持したカーボン粒子やTiカーバイド等からなる担持体の多孔質体によって構成される。具体的には、上記燃料酸化触媒を担持した担持体からなる燃料酸化触媒粒子を、ポリテトラフルオロエチレンのような疎水性樹脂結合剤により保持した多孔質体によって構成する。そして、上記燃料酸化触媒粒子が上記 (a)および (b)のいずれかの薄膜で覆われているものである。上記燃料酸化触媒としては貴金属触媒、例えばＰｔ、Ｐｄ等の白金族金属と共に、Ｐｔ－Ｒｕ合金、Ｐｔ－Ａｕ合金、Ｐｔ－Ｓｎ合金、Ｐｔ－Ｒｅ合金、Ｐｔ－Ｍｏ合金、Ｐｔ－Ｔｉ合金等を用いることができる。

【０１２６】上記 (a)の燃料酸化触媒粒子は、図１８に示すように、カーボン粒子やＴｉカーバイド等の耐熱耐酸性を有する導電性粒子からなる担持体粒子２６の表面に、上記したような燃料酸化触媒２７を島状に存在させ、この燃料酸化触媒２７および担持体粒子２６の表面を耐熱耐酸性のプロトン伝導性薄膜２８で覆ったものである。プロトン伝導性薄膜２８は、少なくとも燃料酸化触媒２７の表面を覆っていれば効果は得られるが、図１８に示すように、担持体粒子２６の表面を含めて全体をプロトン伝導性薄膜２８で覆うことによって、担持体粒子２６の腐食をも防止することができ、長寿命化を図ることが可能となる。

【０１２７】上記したプロトン伝導性薄膜２８は、耐熱耐酸性の材料であれば有機材料、無機材料を問わない。その中でも、有機系の含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂、例えばパーフルオロカーボンスルフォン酸樹脂が好適である。また、プロトン伝導性薄膜２８の膜厚は、１μｍ以下とすることが好ましい。膜厚があまり厚いと、逆に反応を阻害する可能性がある。燃料酸化触媒の表面をプロトン伝導性薄膜で覆う方法としては、上記したようなイオン交換樹脂を溶液化し、これを被覆する方法が一般的であり、かつ簡便である。中でも厚さ１μｍ以下の極めて薄く、かつ均一な薄膜を形成する方法として、溶液化したイオン交換樹脂を用いた電解被覆法が優れている。

【０１２８】また、上記 (b)の燃料酸化触媒粒子は、図１９に示すように、上記 (a)と同様な担持体粒子２６の表面に島状に存在させた燃料酸化触媒２７および担持体粒子２６の表面を、耐熱耐酸性を有する高分子ネットワーク２９内にプロトン伝導性物質３０を保持させた薄膜３１で覆ったものである。

【０１２９】上記した高分子ネットワーク２９としては、耐熱耐酸性を有すると共に、担持体や燃料酸化触媒との結合力に優れるものであれば種々の高分子材料を用いることができる。担持体や燃料酸化触媒との結合力を考慮すると、特に電解重合によるポリアニリン、ポリピロール、ポリフェニレンサルファイド等が好適である。また、この高分子ネットワーク２９中に保持されるプロトン伝導性物質３０は、耐熱耐酸性の材料であれば種々の材料を用いることができ、例えばプロトン伝導性を有

するモノマーやポリマーが用いられる。プロトン伝導性モノマーとしては、例えばトリフルオロメタンスルホン酸、テトラフルオロエタンジスルホン酸等のフッ素化スルホン酸の誘導体、$(HO)_2$ OP (CF_2) PO$(OH)_2$、$(HO)_2$ OP $(CF_2)_2$ PO$(OH)_2$ 等のフッ素化二リン酸の誘導体、$(CF_3\ SO_2\ CH_2\ SO_2\ CF_2\ CF_2)_2$、$CF_3\ SO_2\ NHSO_2\ C_4F_9$ 等のフッ素化スルホニル酸の誘導体が例示される。また、同様な性質を有するプロトン伝導性ポリマーとしては、有機系の含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂、例えばパーフルオロカーボンスルフォン酸樹脂等が例示される。実際上は、ナフィオン117(商品名、デュポン社製）やＤＯＷ膜（商品名、ダウ・ケミカル社製）等を溶液化し、これに含まれるポリマー分子を高分子ネットワークに保持させることによって用いる。

【０１３０】このような高分子ネットワーク２９でプロトン伝導性物質３０を保持した薄膜３１の形成方法としては、上述したように電解重合を用いることが好ましい。例えば、燃料酸化触媒を担持する担持体により、多孔質状の電極基体を作製し、これを電解重合の一方の電極として、高分子ネットワーク材料およびプロトン伝導性物質を含む電解浴中に投入し、上記電極と対極間に通電して電解重合を行う。これにより、プロトン伝導性物質を内部に取り込みつつ高分子ネットワークが形成され、かつそのような物質が電極基体内に取り込まれる。このような電解重合によって、担持体上の燃料酸化触媒表面は、高分子ネットワークでプロトン伝導性物質を保持する薄膜によって覆われる。この際、電解重合はパルス状の電流を流して行うことが好ましい。これにより、電極基体のμm オーダーの微細孔内に、効率よくプロトン伝導性物質を保持する高分子ネットワークを取り込ませることができる。なお、プロトン伝導性物質は、燃料電池の電解質中に予め添加しておき、電池反応時に高分子ネットワーク中に取り込ませることもできる。また、膜厚は流す電気量で制御可能であり、上記 (a)におけるプロトン伝導性薄膜２８と同程度とすることが好ましい。上述したような燃料極を用いた燃料電池では、図２０に示すように、燃料極中の燃料酸化触媒２７の表面を覆う耐熱耐酸性のプロトン伝導性薄膜２８や耐熱耐酸性を有する高分子ネットワーク内にプロトン伝導性物質を保持させた薄膜３１が、液体燃料の酸化反応により生成したプロトン（H^+）の移動通路として機能するため、毛管現象で燃料極に引き込んだ液体燃料を高効率で反応させることができ、燃料極の高性能化を図ることが可能となる。さらに、プロトン伝導性を有する薄膜２８、３１中のプロトンの存在によって、燃料を例えばメタノール＋水系とすることが可能となる。よって、燃料電池構成材料の耐酸性を考慮する必要がなくなりコスト低減に寄与する。また、構成材料の寿命特性も向上する。また、さらにプロトン伝導性を有する薄膜２８、３１が、ナフィオン１１７で代表されるような含水性膜の場合に

は、燃料（例えばメタノール＋水または希硫酸）を気体として供給しても膜の吸水性により、燃料酸化触媒能を発揮することができる。

【０１３１】次に、本発明の目的の第一である簡素化かつ小形化された燃料電池の具体例およびその評価結果について述べる。

【０１３２】実施例１

図１に示した構成を有する液体燃料電池を、以下に示す要領で作製した。まず、平均孔径が２０μm の６０mm×５０mmの多孔質体を燃料極２として用いると共に、平均孔径が３０μm の同形状の多孔質体を酸化剤極３として用い、これらで電解質板１を挟持した。これらを、酸化剤ガス供給溝７の形状が深さ０．７mm、幅１０mmである金属板製のチャンネル兼用セパレータ５を介して、積層数が１０となるように積層してスタック６を作製した。なお、酸化剤極３の液体燃料導入路１０と接する面の孔は、研摩紙で研摩して塞いだ。また、液体燃料導入路１０の形状は隙間１mmとした。

【０１３３】このようにして得た液体燃料電池に、液体燃料としてメタノールと希硫酸との混合液を導入したところ、燃料極２全面に液体燃料が供給され、また空気も円滑に流れ、良好に電池反応を進行させることができた。

【０１３４】また、燃料極２となる多孔質体の内表面に酸化被膜を設けて、同様に燃料電池を作製したところ、より液体燃料の供給を円滑に行うことができ、さらに良好に電池反応を進行させることができた。

【０１３５】酸化被膜の形成による毛管力の向上を測定するために、以下の試験を行った。表面に酸化被膜を形成した２枚の銅板を、両板の隙間が１mmとなるようにして模擬燃料導入路を作製し、これをメタノール中に浸漬し、酸化被膜のない銅板の場合と比較した。その結果、酸化被膜を有する銅板では、メタノールの上昇高さが酸化被膜がない銅板の上昇高さの約５倍となった。また、同じ距離までメタノールが上昇するまでの時間を測定したところ、酸化被膜を有する銅板は酸化被膜がない銅板の約１／８であった。次に、平均孔径が２０μm のニッケル多孔質体の内表面に酸化被膜を形成した後、側面以外の表面の酸化被膜を研摩で除去し、これをメタノール中に浸漬して、メタノールの上昇高さが１０mmの高さまでメタノールが上昇するまでの時間とを測定した。その結果、酸化被膜を有するNi多孔質体では、酸化被膜のないNi多孔質体に比べて、上昇高さは約３倍、時間は約１／５であった。以上の試験結果から、毛管力の向上に酸化被膜の形成が有効であることが分かる。

【０１３６】さらに、上記液体燃料電池において、図９に示すごとく燃料極２間に厚さ５mmのテフロンゴム製シール部材１４を配置すると共に、図１１に示すごとくゴム製の電池締め付け部材１７でスタック６（１６）を締め付ける以外は、同様にして液体燃料電池を作製した。

この液体燃料電池に対しても、同様に液体燃料の供給を行ったところ、酸化剤極３には液体燃料は侵入せず、シール部材１４の効果を確認することができた。また、スタック構成部品間には緩みもなく、電池締め付け部材１７の有用性が確認できた。

【０１３７】実施例２

上記実施例１においては、チャンネル兼用セパレータ５の燃料極側の面に、深さ０．５㎜、幅０．５㎜の液体燃料供給溝１２を設ける以外は、同様の液体燃料電池（図３に示した燃料電池）を作製した。この液体燃料電池に対しても、同様に液体燃料の導入を行ったところ、燃料極２全面に液体燃料がスムーズに供給され、良好に電池反応を進行させることができた。

【０１３８】実施例３

図４に示した構成を有する液体燃料電池を、以下に示す要領で作製した。まず、平均孔径が２０μｍの６０㎜×５０㎜の多孔質体に、深さ０．７㎜、幅１０㎜の酸化剤ガス供給溝７を形成すると共に、溝形成面の孔を研摩紙で研摩して塞いで燃料極２とした。また、平均孔径が３０μｍの同形状の多孔質体の一側面の孔を研摩紙で研摩して塞いで酸化剤極３とした。これらで電解質板１を挟持し、積層数が10となるように積層してスタック１３を作製した。なお、液体燃料導入路１０の形状は、隙間１．５㎜とした。

【０１３９】このようにして得た液体燃料電池に、液体燃料としてメタノールと希硫酸との混合液を導入したところ、燃料極２全面に液体燃料が供給され、また空気も円滑に流れ、良好に電池反応を進行させることができた。

【０１４０】また、実施例１と同様にして、酸化被膜の効果およびシール部材１４の効果を確認したところ、実施例１と同様に良好な結果が得られた。さらに、酸化剤極３に酸化剤ガス供給溝７を形成して、同様な液体燃料電池（図５に示した燃料電池）を作製したところ、同様な結果が得られた。

【０１４１】次に、本発明における燃料酸化触媒の具体例およびその評価結果について説明する。

【０１４２】実施例４

燃料酸化触媒の原材料として、１００ m^2 /gの比表面積を有する熱処理済み導電性カーボンブラックVulcan XC-72R(商品名、キャボット社製）に白金触媒を２０重量%担持させたものを用意した。この燃料酸化触媒原料の表面に、パーフルオロカーボンスルフォン酸樹脂の一つであるナフィオン１１７（商品名、デュポン社製）を溶液状にしたナフィオン溶液（ナフィオン１１７を低級アルコールと水の混合溶媒に溶かしたもの、濃度約５重量%）を透析することにより得られた希釈ナフィオン溶液（濃度約０．０１重量%）を用いて、膜厚約１μｍのプロトン伝導性薄膜を形成した（以下、修飾触媒と呼ぶ）。

【０１４３】上記した修飾触媒を、ポリテトラフルオロエチレン水系懸濁液ＴＦＥ－３０（商品名、デュポン社製）中に超音波によって分散させた。次に、この混合懸濁液に三塩化アルミニウムを添加して、綿状の塊を凝集析出させた。この修飾触媒（乾燥重量基準で７０%）とポリテトラフルオロエチレンとを含む綿状の混合塊を、カーボンペーパー上に担持させ、プレス後乾燥させ、窒素中３００℃で２０分間焼成して電極とした。得られた電極は、電極単位面積（１cm^2）当たり１．５mgの白金を含むように調整した。

【０１４４】このようにして得た燃料極を用い、かつ１モル硫酸に１モルメタノールを加えた水溶液を液体燃料として、６０℃にて燃料極ハーフセル特性を測定した。その結果、燃料極の限界電流密度は１００ mA/cm^2 と、分極特性に優れ、高性能であることが確認できた。

【０１４５】比較例１

実施例４と同様の燃料酸化触媒の原材料をプロトン伝導性膜で覆うことなく、それ以外は実施例４と同様にして燃料極を得た。得られた燃料極のハーフセル特性を実施例４と同様にして測定したところ、燃料極の限界電流密度は６０ mA/cm^2 であった。

【０１４６】実施例５

実施例４と同一の燃料酸化触媒を用意し、この燃料酸化触媒原料をポリテトラフルオロエチレン水系懸濁液ＴＦＥ－３０（商品名、デュポン社製）中に超音波によって分散させた。次に、この混合懸濁液に三塩化アルミニウムを添加して、綿状の塊を凝集析出させた。この触媒原料（乾燥重量基準で７０%）とポリテトラフルオロエチレンとを含む綿状の混合塊を、カーボンペーパー上に担持させ、プレス後乾燥させ、窒素中３００℃で２０分間焼成して電極基体とした。

【０１４７】次に、上記電極基体を用いて、以下に示す手順にしたがって電解重合を行い、高分子ネットワーク内にプロトン伝導性モノマーが保持された薄膜を、触媒の表面に形成した。なお、高分子ネットワークとしてはポリアニリンを用い、またプロトン伝導性モノマーとしてはトリフルオロメタンスルホン酸を用いた。まず、アニリン１モル／１とトリフルオロメタンスルホン酸２モル／１との混合液からなる電解重合液を収容した電解槽内に、対極と上記電極基体を動作電極として投入した。電解重合液の温度を０℃に保ちながら、２ mA/cm^2 の定電流で５分間通電した後、さらに２０ mA/cm^2 の定電流で10分間通電して電解重合を行った。このようにして、ポリアニリンネットワーク中にトリフルオロメタンスルホン酸が保持された薄膜を触媒の表面に形成し、燃料極用電極を得た。

【０１４８】実施例６

実施例５と同様にして作製した電極基体を用いると共に、高分子ネットワーク内に実施例５のプロトン伝導性モノマーに代えてプロトン伝導性ポリマーが保持された

薄膜を、実施例５と同様な電解重合によって触媒の表面に形成した。なお、高分子ネットワークとしてはポリアニリンを用い、またプロトン伝導性ポリマーとしてはナフィオン１１７（商品名、デュポン社製）を用いた。電解重合の条件は、トリフルオロメタンスルホン酸をナフィオン１１７に変更する以外は同一とした。このようにして、ポリアニリンネットワーク中にナフィオン１１７が保持された薄膜を触媒の表面に形成し、燃料極用電極を得た。

【０１４９】上記により得た実施例５および実施例６の電極の燃料極ハーフセル特性を、実施例４と同様にしてそれぞれ測定した。その結果、実施例５の燃料極の限界電流密度は１０２ mA/cm^2 、実施例６の燃料極の限界電流密度は９５ mA/cm^2 と、いずれも分極特性に優れ、高性能であることが確認できた。

【０１５０】実施例７

実施例５と同様にして作製した電極基体を用いて、以下に示す手順にしたがって電解重合を行った。なお、高分子ネットワークおよびプロトン伝導性モノマーは、実施例５と同材質とした。まず、アニリン１モル／１とホウフッ化水素酸 2モル/lとの混合液からなる電解重合液を収容した電解槽内に、対極と上記電極基体を動作電極として投入し、実施例５と同一条件で電解重合を行った。このようにして、ポリアニリンネットワーク膜を触媒の表面に形成した。

【０１５１】このようにして得た燃料極を用い、かつ１モル硫酸に１モルメタノールを加えた水溶液にトリフルオロメタンスルホン酸を１ vol%添加したものを液体燃料として、６０℃にて燃料極ハーフセル特性を測定した。

【０１５２】実施例８

実施例７と同様にして作製した電極を用いると共に、１モル硫酸に１モルメタノールを加えた水溶液にナフィオン１１７を１ vol%添加したものを液体燃料として、６０℃にて燃料極ハーフセル特性を測定した。

【０１５３】実施例７および実施例８の限界電流密度は、それぞ９８ mA/cm^2 、９３ mA/cm^2 であり、いずれも分極特性に優れ、高性能であることが確認できた。

【０１５４】実施例９

実施例５と同様に作製した電極基体を用いて、以下に示す手順にしたがって、実施例５とは若干異なり矩形パルス電流を印加しながら電解重合を行い、高分子ネットワーク内にプロトン伝導性モノマーが保持された薄膜を、触媒の表面に形成した。なお、高分子ネットワークとしてはポリアニリンを用い、またプロトン伝導性モノマーとしてはトリフルオロメタンスルホン酸を用いた。まず、アニリン１モル／１とトリフルオロメタンスルホン酸２モル／１との混合液からなる電解重合液を収容した電解槽内に、対極と上記電極基体を動作電極として投入した。電解重合液の温度を０℃に保ちながら、矩形パルス電流を用いて通電電気量５m クーロン／cm^2 でパルス電解重合を行った。この時の条件としては、電流密度５ mA/cm^2 、パルスオンタイム５msec、パルスオフタイム２０msec（duty cycle: ０．２）である。このようにして、ポリアニリンネットワーク中にトリフルオロメタンスルホン酸が保持された薄膜を触媒の表面に形成して、燃料極用電極を得た。

【０１５５】実施例１０

実施例９と同様にして作製した電極基体を用いると共に、高分子ネットワーク内に実施例９のプロトン伝導性モノマーに代えてプロトン伝導性ポリマーが保持された薄膜を、実施例９と同様な電解重合によって触媒の表面に形成した。なお、高分子ネットワークとしてはポリアニリンを用い、またプロトン伝導性ポリマーとしてはナフィオン１１７（商品名、デュポン社製）を用いた。電解重合の条件は、トリフルオロメタンスルホン酸をナフィオン１１７に変更する以外は同一とした。このようにして、ポリアニリンネットワーク中にナフィオン１１７が保持された薄膜を触媒の表面に形成し、燃料極用電極を得た。

【０１５６】上記により得た実施例９および実施例１０の電極の燃料極ハーフセル特性を、実施例４と同様にしてそれぞれ測定したところ、これらの燃料極の限界電流密度は、それぞ１０５ mA/cm^2 、１０３ mA/cm^2 であり、いずれも分極特性に優れ、高性能であることが確認できた。

【０１５７】実施例１１

実施例５と同様にして作製した電極基体を用いて、以下に示す手順にしたがって電解重合を行った。なお、高分子ネットワークおよびプロトン伝導性モノマーは、実施例９と同材質とした。まず、アニリン１モル／１とホウフッ化水素酸２モル／１との混合液からなる電解重合液を収容した電解槽内に、対極と上記電極基体を動作電極として投入し、実施例９と同一条件で電解重合を行った。このようにして、ポリアニリンネットワーク膜を触媒の表面に形成した。

【０１５８】このようにして得た電極を用い、かつ１モル硫酸に１モルメタノールを加えた水溶液にトリフルオロメタンスルホン酸を１ vol%添加したものを液体燃料として、６０℃にて燃料極ハーフセル特性を測定した。このハーフセル特性は、実施例７とほぼ同等の特性が得られた。

【０１５９】実施例１２

実施例１１と同様にして作製した電極を用いると共に、１モル硫酸に１モルメタノールを加えた水溶液にナフィオン１１７を１ vol%添加したものを液体燃料として、６０℃にて燃料極ハーフセル特性を測定した。このハーフセル特性は、実施例８とほぼ同等の特性が得られた。

【０１６０】以上説明したように、本発明の燃料電池によれば、ポンプやブロア等を用いることなく、液体燃料

および酸化剤ガスを円滑に供給することができる。これにより、システムの簡易化と構造の簡素化が達成でき、よって従来困難とされていた小形の燃料電池を提供することが可能となる。

【０１６１】次ぎに、本発明の目的の第二の、即ち燃料電池の動作に伴って生成する水の排出に関する本発明の実施態様を以下に述べる。

【０１６２】図面を用いて本願発明に適した小形燃料電池の一例を示す。

【０１６３】小形燃料電池の構造の一例を示す斜視図を図２１に示す。基本的には燃料電池本体３２と、燃料カートリッジと３３、燃料拡散室３４および発生する水の回収及び拡散を容易にするための水回収室３５とからなっている。以下、これらの構成内容を詳細に説明する。

【０１６４】図２２に燃料電池本体３２の斜視図を示す。燃料電池本体３２は図２２に示すような燃料電池の発電部が積層された積層された構造となっている。図２２に示すように燃料電池本体３２は電解質３６、燃料極３７、酸化剤極３８、からなる起電部が積層され、各起電部はセパレータ３９で分離されている構成となっている。

【０１６５】酸化剤極３８は、生成した水を吸収するため多孔体より成っている。また燃料極３７も特別な動力なしに燃料の供給を行うために、多孔体構造とし毛細管現象を利用してメタノール等の液体燃料供給を行うことが燃料電池の小形化を行う上で好ましい。

【０１６６】また、図２１において３５は水回収室で、発生する水の回収を容易にするがための部所であり、この中に多孔体（水回収ウィック）を配置する。

【０１６７】水回収ウィックは、酸化剤極３８に接する様設けられている。また水回収ウィックは、酸化剤極よりも平均細孔径が小さい多孔体が用いられている。

【０１６８】燃料供給は燃料カートリッジ３３を用いて行う。図２３に図２１に示した燃料電池の断面図を示す。カートリッジ３３は燃料収納スペース４０と水収納スペース４１の２室に分離し、それぞれ燃料（水を同時に必要分だけ含む）と燃料電池本体から生成する水を入れることができる。水収納スペースの内部４１には無機または有機繊維等からなる多孔体を予め入れておく。前記水回収室内３５のウィックは、燃料カートリッジを装置した際には燃料カートリッジ内の水収納スペース４１０の水保持ウィックと接するようにする。このとき水保持ウィックは前記水回収ウィックよりも平均細孔径が小さい多孔質体を用いる。

【０１６９】このような構造をとることで、生成した水は最終的に燃料カートリッジ３３へ回収される。水回収室３５は独立に存在しなくてもよく、燃料電池本体の構造中に形成することもできるが、この場合でも水回収ウィックはその中に配置しておくことが必要である。

【０１７０】一方、燃料の供給についても毛細管現象を利用して行う場合には以下に示す構造にすることが好ましい。燃料電池本体の燃料導入側面には燃料拡散室３４を設け、この中に無機あるいは有機繊維等からなるウィックを入れておく。ウィックは燃料極の燃料導入面と接しており、燃料カートリッジから供給される燃料は一度この燃料拡散室３４のウィックに供給されてから、毛細管の作用で燃料極へ分配される。なお、燃料拡散室３４は必ずしも燃料電池本体と別個に存在する必要はなく、燃料電池本体の構造中に形成しておいてもよい。また、燃料拡散ウィックは必ずしも配置しなくてもよく、液体状態の燃料が燃料電池本体の燃料導入面に直接送られてもよい。

【０１７１】上述したような燃料カートリッジは燃料本体に装着・脱着自在な構造とすることが好ましい。装着したときには燃料収納スペースと燃料拡散室の燃料拡散ウィックが接触して燃料が供給され、同時に水回収室の水回収ウィックと水収納スペースの水保持ウィックとが接触できるような構造とする。逆に、脱着した場合は、それらの接触がたたれ、燃料カートリッジ側と燃料分散室および水回収室側とが遮断され、それぞれが外界と遮断できるような構造とする。

【０１７２】以上のような形で燃料の供給又は水の回収に使用される多孔体（ウィック）は、毛細管の作用、すなわち表面張力の作用で液体を吸引する構造となっており、このとき、それぞれの多孔体を、その平均細孔径の値が液体の流れ方向に向かって、徐々に小さくなるように配置することで、液体の流れをスムースにできる。平均細孔径が小さくなることはそれだけ表面張力によって液体を引っ張る力が大きくなる。したがって、多孔体を連続的に配置し、それぞれの多孔体の平均細孔径が徐々に小さくなるようにすれば、その方向に向かって流体はスムースに流れることになる。

【０１７３】この場合、たとえば、燃料供給経路に関しては、燃料拡散ウィック（無機・有機繊維など）の平均細孔径を１００μｍ程度、燃料極（ニッケル等の金属多孔体）を３０μｍ程度とする。一方、水の回収経路に関しては、酸化剤極（ニッケル等の金属多孔体）の平均細孔径を５０μｍ程度とし、水回収ウィック（無機・有機繊維など）は３０μｍ程度としておくことで、それぞれの流体に関してその必要な方向への流動をスムースに行える。これらのウィックの平均細孔径は保持させるべき燃料電池の性能に合わせて適宜、変えることができる。

【０１７４】また、このとき、多孔体の多孔度は、流体の流れ方向に向かって徐々に大きくなるように配置することが好ましい。多孔度が大きくなると、多孔度中に保持可能な流体の体積が多くなり、流体の移動速度を速やかにすることができる。ただし多孔体に関しては、平均細孔径（Ｄ）、比表面積（Ｓｐ）、多孔度（Ｅ）は、

Ｄ＝（１／Ｓｐ）・（４Ｅ／（１－Ｅ））

の関係にあり、上記の関係式を満たす様、多孔体の比表

面積及び多孔度を選定する必要がある。

【０１７５】上記の前述の燃料電池の構成例には回収した酸化剤極からの水を、燃料カートリッジ中の水収納スペース中に回収する小型燃料電池について示したが、場合によっては、回収した水を、燃料電池の外部に散逸させることもあり得る。

【０１７６】図２４に酸化剤極より回収した水を外部に散逸させる場合の小型燃料電池の構成の一例を示す斜視図を示す。

【０１７７】具体的には、燃料電池本体３２と、燃料カートリッジ３３と水散逸機構４３と動力器４４水回収室３５（図示せず）より成る。また、一対の正極及び負極の端子４２を適当な位置に配置している。燃料電池本体３２は、図２２に示される燃料極、酸化剤極、電解質層からなるｇ起電部が積層されている。

【０１７８】水散逸機構４３は、酸化剤極で生成した水を散逸させるための機構を収納している。動力器４４は、水散逸機構を作動させるための動力器、あるいは電子回路を収納している。図２５は、図２１を燃料カートリッジ３３の方向から見た燃料電池を、燃料電池本体１が存在する場所で切断した場合の断面を示す。

【０１７９】４は水回収室であり、酸化剤極で発生する水の回収及び拡散を容易にするための部所で、この中に多孔体（ウィック）を配置する。水回収ウィックは酸化剤極よりも平均細孔径が小さく燃料電池本体３２中の酸化剤極に接する様設けられている。

【０１８０】図２５に示した水回収室３５へ送られる水は、水蒸気と水の両者が含まれ、燃料電池の運転条件によってその存在量比が異なる。水蒸気についてはそのまま散逸するので問題はなく、いま問題としているのは水の形態で生成するものである。水回収室３５内に存在させた多孔体（水回収ウィック）は、多孔度が５０％以上になるようにし、水拡散機構によって多孔の間に捕獲された水が散逸しやすい状況にしておく。

【０１８１】水の散逸機構４３としては、小型の横流ファンを備え、これを作動させて水の散逸を行う方法が適用できる。

【０１８２】また小形の横流ファンのかわりに圧電体からなる振動素子を備えその振動によって生成水を霧散させてもよい。

【０１８３】またヒータ機能を設けて生成水の一部を加熱させて体積膨脹させ、これにより、排水弁を作動させ残りの生成水を強制的に排出させてもよい。

【０１８４】圧電体からなる振動素子は生成水を霧散させるが、気化させないので気化熱は必要としない。圧電体からなる振動素子自体は極めて小型薄型に伴うことができる。したがって小型高効率という特徴を損なうことがない。

【０１８５】生成水の一部だけを気化させる方法では、全部気化させるのに比較して格段に少ないエネルギーですむ。

【０１８６】次にこれまでに述べてきた構成の燃料電池の作動をスムースに行われるようにするために好ましい燃料極、電解質層、酸化剤極の詳細な構造を図２６に示す。

【０１８７】燃料極３７に関しては、燃料の導入面４５はスタックする方向を除いた４側面のうち１側面だけとし、この面から対向する面の方向に向け、電解質層３６と接する燃料極３７平面上の途中から炭酸ガスを逃がすための複数個の溝４６を形成する。燃料は多孔体の中を毛細管によってスムースに運ばれて全面に拡散し、反応によって生じた炭酸ガスは溝４６を通して外部に運ばれる。この場合、燃料が外部へ漏洩することを防止するために、燃料供給を行わない他の３側面４７、４８、４９の表面孔を閉塞しておく。

【０１８８】一方、酸化剤極３８も同様な多孔体で構成するが、この場合は、燃料極の燃料が導入される方向と同一側面５０の表面の孔は完全に閉塞しておき、この面からの燃料の進入を防ぐ。そして、電解質層３６と接する側の酸化剤極面には直行する方向に複数の溝５１を形成し、この溝の切込みは孔を閉塞した側面以外の３側面５２、５３、５４まで届くように形成しておく。この３側面は空気を取り込むためのものであり、少なくともそのうち２側面以上から実際に空気を取り込むようにする。ここで酸化剤極で生成する水は多孔体の孔を閉塞した面と隣合う一つの側面（この場合、５４）から逃がすようにする。空気を３側面から取り入れる構造は、酸素の濃度を高めて燃料極反応よりも遅い酸化剤極反応速度を上げるためである。

【０１８９】以上、本願発明の酸化剤極に生ずる水の回収、排出を含めた小形燃料電池の例について述べてきた。上記の例においては、いづれも燃料電池本体への燃料の供給に燃料カートリッジを用いて小型、携帯機器に適した構造となっている。

【０１９０】機器によって必要とする電圧が異なる場合があり、高い電圧を要する場合は、積層する燃料電池の起電部の数を増加させる必要がある。または、機器によっては発電体の形状に対する要求から、燃料電池を一例の配置のみでは済まされないことがある。その場合は、図２７に示すように、燃料カートリッジ３３の収納位置の周囲に燃料電池本体３２の燃料供給面が集合する構造とし、そこの燃料拡散室３４が設置されるようにする。このことにより、燃料供給の通路が短くなると同時に、水回収室３５からの距離も近くなり、信頼性の高い発電体が得られる。

【０１９１】本願発明によれば特別な動力を用いることなく酸化剤極上に生成した水はすみやかに除去され、効率良く燃料電池の運転を持続させることができる。

【０１９２】特に固体高分子膜を電解質として用いた場合には、作動温度が１００℃以下であり、生成する水は

ほとんど液体状であるが本発明によれば、液体状態の水分は特にすみやかに除去することができる。また、燃料電池を傾ける、逆さにする等動かした場合にも一旦回収した水の飛散・逆流は防止でき、小型、携帯用機器の電源として適した燃料電池となる。

【０１９３】また前述したように、燃料の供給にも多孔質体による毛細管現象を利用した燃料供給法を用いた燃料電池は、燃料の供給、水の排出にも特別な動力を必要としていないため、いっそう小形化が可能となる。

【０１９４】本発明の第３の目的を達成するための発明は、燃料極と酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質層を有する起電部を備え、複数の起電部が直列に接続され、各起電部の燃料極が共通の燃料流路から燃料が供給されかつ各起電部の燃料極の電極面が前記燃料流路に面しているか、または、各起電部の酸化剤極が共通の酸化剤流路から酸化剤が供給されかつ各起電部の酸化剤極の電極面が前記酸化剤流路に面している構造の燃料電池であって、前記電解質層が吸水性もしくは保水性物質を含有していることを特徴とする燃料電池である。

【０１９５】図２８に図示した燃料電池の構成図により、以下に説明する。

【０１９６】本発明に係る燃料極と酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質層を有する起電部を備え、複数の起電部が直列に接続され、各起電部の燃料極が共通の燃料流路から燃料が供給されかつ各起電部の燃料極の電極面が前記燃料流路に面しているか、または、各起電部の酸化剤極が共通の酸化剤流路から酸化剤が供給されかつ各起電部の酸化剤極の電極面が前記酸化剤流路に面している構造の燃料電池とは、例えば、図２８に示される様に酸化剤極３８、燃料極３７、及び電解質層６０から構成される起電部５５を、燃料極が同一面上にある様に横並びに並べ、隣り合った起電部５５の燃料極３７と酸化剤極３８を、接続用導電体５７で接続することにより直列に接続した構造が挙げられる。このような構造の電池においては、燃料は両起電部共、共通の燃料流路５８から燃料極３７の電極面に供給される。また、酸化剤である空気は、両起電部共通の酸化剤流路５９から酸化剤極３８の電極面に供給される。

【０１９７】またこの他にも、円筒型の起電部を直列に接続した構造の燃料電池が挙げられる。図２９に本発明に係る別の燃料電池の断面構成図を示す。起電部５５は円筒状であり円筒の内側から燃料極３７電解質層３６、酸化剤極３８が形成されている。

【０１９８】１つの起電部５５は外側の酸化剤極３８が別の起電部の内側にある燃料極３７と接する様、重ねられて構成されている。このような構造の燃料電池において燃料は円筒の内側に形成される燃料流路５８に供給され燃料極３７の電極面に供給される。酸化剤である空気は、円筒の外側から酸化剤極３８に供給される。また燃料極を円筒の外側とし、酸化剤極を円筒の外側にし、円筒の外側から燃料を供給する構造もある。

【０１９９】図４４に本発明に係る別の燃料電池の斜視図を示す。

【０２００】１つの起電部５５は円筒状であり円筒の内側から燃料極３７、電解質層３６、酸化剤極３８が形成されている。このような円筒状の起電部５５が複数個、接続用導電体５７により直列に接続されている。このような構造の燃料電池において、燃料は円筒状の各起電部の内側に形成される燃料流路５８に供給され、燃料極３７の電極面に供給される。酸化剤である空気は、円筒の外側の、各起電部共通の酸化剤流路５９から酸化剤極３８表面に供給される。また、このように円筒状の起電部を並べた構造の燃料電池において、燃料極を同筒の外側とし、酸化剤極を円筒の外側となる様に構成し、円筒の外側の各起電部共通の燃料流路から燃料を供給する構造もある。

【０２０１】従来燃料極に供給する燃料、又は酸化剤極に供給する酸化剤等の反応物質に水や電解質を混入させることは不可避であり、これらがイオン伝導担体となる電解質として作用するため、通常上記のような構成の燃料電池では複数の起電部間の電圧ロスも除去不可能なものとされてきた。

【０２０２】この問題を解決する手段として、本願発明においては、起電部の電解質層として通常の電解質の主構成物質であるイオン交換能を有する化合物の他に膜内に水分を供給・保持し、あるいは濃度勾配にしたがって水分を通過させ得る吸水性もしくは保水性物質を並存させたものを用いていることを特徴としている。

【０２０３】本発明の燃料電池に用いる電解質層の構成及び機構を模式図によって説明する。図３０にプロトン導電性の固体高分子を用いた電解質層の構造模式図を示す。図３０において、電解質層６０は、固体高分子電解質６１内に吸水性もしくは、保水性物質６２が保持されている。

【０２０４】図３１にこの電解質内での物質移動の模式図を示す。図３１で明らかなように本発明に係る電解質層は高分子固体電解質本来のイオン（プロトン）導電性を示すと共に、吸水性もしくは保水性物質の働きにより自ら吸水性ないし保水性を示すため酸化剤表面で生成した水を速やかに吸収して電極に常に反応物質と接触できる状態に保ち、同時に膜内および燃料極表面の乾燥を防止する働きも示す。

【０２０５】つまり、燃料極側で生成したプロトンは、固体高分子電解質のプロトン導電性により参加剤極側（矢印６３の方向）に輸送される。また、酸化剤極側で生成した水は、吸水性もしくは保水性物質の働きにより、矢印６４のごとく、燃料極表面及び電解質内に送られ水分が保持される。

【０２０６】以上のように本発明に係る電解質層は自ら吸水性ないし保水性を示すため一方の電極触媒表面で生

成した水を速やかに吸収して触媒表面を常に反応性物質と接触できる状態に保つ共に、吸収した水は電解質中を濃度勾配にしたがって拡散し、他方の電極表面の乾燥を防止する働きも示す。さらにこの過程において電解質自体も外部からの水分の添加無しに常に有効なイオン解離、イオン伝導特性を維持できるという優れた性質を示す。

【０２０７】したがって、この電解質層を用いた燃料極では、供給する反応物質中には水を混入させずに電解質中に水を供給出来、また、酸化剤極において生じた水はすみやかに吸収されるため、電解質層以外でのイオン伝導を小さく抑えることができる。

【０２０８】本発明に係る吸水性もしくは保水性物質としては、澱粉、アクリロニトリル共重合体、架橋アクリル酸塩、架橋ポリエチレンオキサイド等の吸水性高分子化合物、シリカヒドロゲル、変成蛋白質（ゼラチン）等のゲル状化合物などが利用できる。

【０２０９】また、電解質としては、固体高分子電解質の場合に本願発明の顕著な効果が得られる。

【０２１０】固体高分子電解質としては、プロトン導電性固体高分子電解質として、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー（商品名：Nafion(米国Du Pont 社製) スルホン酸基を有するポリスチレン系の陽イオン交換膜が挙げられる。このような起電部を用いることにより、本発明の骨子である酸化剤極および燃料極に供給する反応物質のいずれの中にも電解質として作用する物質を不可避混入量以上は含まず、かつ複数の起電部の端部を互いに直列に接続した構成である燃料電池を実現することができる。

【０２１１】次に、複数の発電素子の端部を互いに直列に接続する方法としては各発電素子の集電体を溶接・導電性接着剤などにより直接接続する方法、反応物質の混合や漏れ電流を防止するために導電板などを介して接続する方法、あるいは起電部を作製する際に複数の起電部を予め直列接続されるように一体化させて作製する方法などが採用できる。

【０２１２】さらに、これらの方法において電解質の漏れを抑えるために複数の起電部の接続部分を撥水処理することも有効である。

【０２１３】次に本願の目的の第４に関する発明について以下に説明する。本発明はメタノールなどの炭素含有燃料を燃料極に直接供給する。例えばメタノール燃料電池に係り、燃料極に前記炭素含有燃料供給した際に生じる燃料極表面の被毒を抑制するためのものである。

【０２１４】本願の第４の目的に関する発明は、燃料極と酸化剤極及びこれら両電極に挟持された電解質層を備えた燃料電池において、燃料極をアノーディックに分極させる機構を備えたことを特徴とする燃料電池である。

【０２１５】すなわち本発明においては、燃料電池の運転時に燃料極表面の被毒生成物を生じた場合に、燃料極に対極を接続し、アノーディックに分極させ前記被毒生成物を酸化除去するものである。それにより、長時間安定した出力の得られる燃料電池となる。

【０２１６】さらに通常燃料電池においては、燃料極、酸化剤極電解質極からなる起電部を複数個直列に接続して用いている。この場合は、前記分極操作を各発電部ごとにローテーションして行うことが好ましい。運転を中断することなく、被毒生成物の除去が行える。

【０２１７】以下に本発明の第２、第３および第４の目的を達成する本発明の燃料電池に関して、実施例を説明する。

【０２１８】実施例１３

図２４に示すような燃料電池よる発電体を構成した。定格としては作動電圧３Ｖ６Ｗで１０ｈの容量（６０Ｗｈ）とした。燃料電池本体中に積層された起電部の数は８個である。各起電部の構造は図２２に示す通りである。

【０２１９】固体高分子電解質３６は厚さ１００μｍの商品名ナフィオンを使用し、その両側の表面に白金触媒を無電解メッキ法により付着させ、ＰＴＦＥ（テフロン）の分散液をスプレイにて適量付与した。その両側から図２２に示す構造の燃料極３７および酸化剤極３８を配置して、ニッケル板からなるセパレータ３９を用いた、燃料極３７、酸化剤極３８とも板状Ｎｉの多孔体を使用し、燃料極は細孔径分布が４０～６０μｍでの範囲にあり、中央値で５０μｍの程度の平均細孔径を持っている。カソードは同様に５０μｍ程度の平均細孔径をもっている。なお、固体高分子電解質層と接する燃料極と酸化剤極の表面には、やはり白金の触媒と適量のＰＴＦＥを付与した。燃料極３７の燃料を含浸させる面と同一面にある酸化剤極と固体高分子電解質膜３６およびセパレータ３９の側面は、（酸化剤極についてはその面の孔を閉塞した後）耐アルコール性の保護膜を塗布して、そこからはアルコールが侵入しないようにした。図２５に図２１に示した燃料電池の断面図を示す。

【０２２０】燃料拡散室３４は樹脂製で、この内部に樹脂性繊維多孔体（材質フェノール樹脂の微粒子とポリエステル布織布の複合材料で、平均細孔径１００μｍ程度）からなる燃料拡散ウィックを入れておく。一方、水回収室３５はやはり同一材料の樹脂性多孔体（平均細孔径４０μｍ程度、多孔度５０％程度）の水回収ウィックを挿入しておく。水散逸機構４３としては横流ファンを使用した。

【０２２１】燃料カートリッジにはモル数比で、メタノール：水＝１：２を入れた（理論的には１：１であるが固体高分子電解質をウェットに保持するために水を倍量とした）。

【０２２２】比較例２

比較例２として、次のような発電体を構成した。すなわち、実施例１３と同様の構成の発電体であるが、酸化剤

極３８、水回収ウィックの平均細孔径がやはり５０μｍを用いた構造の燃料電池を構成した。

【０２２３】比較例３

比較例３として、次のような発電体を構成した。すなわち、実施例１３と同様の構成の発電体であるが、水回収ウィックを取り付けなかった点が異なった燃料電池を構成した。

【０２２４】以上の電池を常温で、２Ａ放電にて作動させた結果を図３２に示す。比較例２、比較例３では放電が短時間で終了し、定格どおりの特性が出なかった。これは生成した水が十分に速く燃料電池本体から取り除かれないために、水が滞留し後続の反応を阻止したためと考えられる。

【０２２５】これらに対して実施例１３では定格どうりの放電が可能であった。放電中に電圧が少しづつ低下したが、全く問題のないほどであった。さらに、燃料がすべて使用し尽くした。

【０２２６】なお、上記実施例で述べた材料は、それだけで留まらず、多くの材料が使用可能である。例えば、燃料極や酸化剤極に使用する材料は、ニッケル金属に限らず、耐酸性のある材料、例えば、ステンレス系材料、アルミニウムないしは銅をベースにした合金、あるいはタングステン、チタン等のバルブメタル材料でもよく、さらには炭素材料、あるいはＳｉＣ等の複合材料からなる多孔体であればよい。あるいは樹脂多孔体の表面を適当な耐酸性の金属等で被覆した材料でもよい。その場合、多孔度としては３０～８０％程度、平均細孔径としては１μｍから１００μｍ程度が適当である。これらの下限値以下になると実質十分な多孔を実現できなくなり、液体が含浸して行かないようになる。また上限値を越えると材料の機械的強度が低下し、また多孔そのものが大きくなりすぎて液体保持材料としての意味がなくなる。

【０２２７】また、ウィックについても、材質は種々のものが使用可能であり、概ね親水性の材質が液体を運ぶためには好ましい。但しこの場合、ショート液絡や短絡の原因になるので、材質には導電性はあってはならない。樹脂では、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、天然セルロース等のフェルト、不織布、織布などが好ましい。多孔度としてはやはり、下限は３０％程度、上限は９５％程度が好ましい。

【０２２８】この場合は下限値以下では実質上の液体保持量が低下し、上限値以上では液体保持力が低下してウィックの役割を果たさなくなる。

【０２２９】実施例１４

市販のパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーからなる固体高分子電解質膜（商品名：Nafion: 米国Du Pont 社製）の溶液（Aldrich 社製）と吸水性ポリマーである澱粉、ポリアクリル酸ナトリウム重合体の低分子量オリゴマー水溶液とから製膜した。製膜は高分子電解質と吸水性ポリマーが固形分比率９：１になるように両溶液をガラス板上で混合・展開した後、加熱処理して重合の完結と乾燥を行った。この膜の両面に白金担持カーボン粉末とフッ化炭素の混合体からなる触媒層と集電体としてニッケルメッシュを熱圧着し、起電部とした。

【０２３０】実施例１４では１０cm、３cmの寸法にこの起電部を４個作製し、各々の長端辺をニッケルリボンを介して接続し、平面４直列の発電体を作製した。図３３にこの発電体の概形を示す。図３３において、３７は燃料極、３８は酸化剤極、６０は固体高分子電解質と吸水性ポリマーからなる電解質層、５７はニッケルリボンからなる接続用導電体である。図３４は上記起電部間の接続部を示す断面図である。図３４において３７は燃料極、３８は酸化剤極、６０は電解質層、５６は集電体、５７は接続用導電体である。集電体５６と、接続用導電体５７との接続部分はテフロンディスパージョン６５を塗布、焼付して撥水処理をほどこした。この発電体を用いて模擬燃料電池を製造した。その模式図を図３５に示す。まず、上記発電体６６を模擬セル容器６７に収納し、電極両面に空気および燃料を供給するための空気室３８、空気入口６９、空気出口７０及び燃料室７１、燃料入口７２、燃料出口７３を設け、模擬燃料電池を作成した。電極両面に空気および燃料を供給して発電特性を試験した。

【０２３１】実施例１５

実施例１５では実施例１３と同様に作製した発電体の起電部間の接続部分の全面にテフロンディスパージョン６５を塗布・焼き付けして撥水処理を行ない、模擬燃料電池を作製した。この場合の接続部分の模式図を図３６に示す。

【０２３２】実施例１６

また、図３７に示すようにニッケルメッシュを二つの起電部間で共通に使用するようにしたほかは実施例１３と同様にして発電体を作りこれを実施例１６とした。

【０２３３】以上実施例１４～１６の模擬燃料電池の燃料室に水素ガスを空気に空気を供給した場合の開放電圧と０．２Ａ／cm^2 通電時の電圧を表１に示す。

【０２３４】比較例４

固体高分子電解質中に吸水性ポリマーを含まない以外は、実施例８と同じ模擬燃料電池を用い、その燃料室に８０℃の温水中に通過させた水素ガスを供給した他は実施例１３と同様の方法で電圧を測定した結果を表１に併記する。

【０２３５】比較例５

実施例１２～１４に用いたのと同じ発電素子を５cm・５cmの寸法に切断し、正負両極室となる２枚のニッケル粉末の多孔性焼結板で挟んだ。これを４組作製し、各々の間にニッケル板を挟んで積層して模擬燃料電池を作製した。この模擬燃料電池についても燃料極側に水素ガスを酸化剤極側に空気を供給した場合の電圧を測定し、表１

に示す。

【０２３６】

【表１】

番　号	開路電圧 (mV)	200 mA/cm ² 閉路電圧 (mV)
実施例１４	４０５	２８５
実施例１５	４１５	３００
実施例１６	４０５	２９０
比較例４	３８５	２６５
比較例５	４００	２８０

また、実施例１４と比較例４の模擬燃料電池についてのおよその寸法比較を行い、結果を表２に示す。

【０２３７】

【表２】

番号	単位発電素子面積 (cm^2)	200mA/cm^2 時　出力 (mW)	模擬燃料電池体積 (cm^3)	発電素子面積当りの体積 (cm)	出力当りの体積 (cm^3/W)
実施例１４	３０	５７	約１２	０．４	２１１
比較例４	２５	５６	約３１	１．２４	５５４

以上のように、本発明の燃料電池は同数の発電部を積層しても比較例のような従来型の積層方法もしくは従来行われてきたようなイオン源となり得る湿潤反応物質を供給する場合より高電圧で、かつ体積的にも小さく有利であることが分かる。

【０２３８】さらに、実施例１４の模擬燃料電池の燃料室に６０℃に加熱したメタノールを供給して直接発電を行った場合と、メタノールに同体積の水を加えて同様の発電を行った場合の電圧を表３に示す。

【０２３９】

【表３】

供給燃料	開路電圧 (mV)	60 mA/cm^2 閉路電圧 (mV)
メタノール	２．８０	１．６５
メタノール＋水(1:1)	２．７０	１．５０

表３に示されるように、燃料極メタノールを供給した場合でも燃料電池が作動することがわかる。したがって、本発明の燃料電池は、各電極部間の電圧をロスの原因となる水を燃料と共に供給する必要がなく、電圧ロスを低減することができることは明らかである。

【０２４０】実施例１７

まず図３８に示す燃料電池を試作した。起電部７４は固体高分子電解質７５を挟んで燃料極７６と酸化剤極７７を配した構造となっており、さらにその外側にはそれぞれ燃料室７１および空気室６８を設けてある。また燃料室７１内には、燃料極をアノーディックに分極させるときの対極７８が設置してある。ここで、燃料極、酸化剤極および対極にはすべて白金を、固体高分子電解質には市販のパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー（商品名：Nafion: 米国Du pont 社製）を用いた。アノライトとしてはメタノール１mol ／１、硫酸１mol ／１の水溶液を用いた。

【０２４１】このセルを用いて２０ mA/cm^2 の電流密度で放電特性を調べた。このとき１００分ごとに放電を中断して、２Ｖの外部直流電源７９に燃料極７６と対極７８をつなぎ、３分間分極操作を行い、電極をリフレッシュさせた。

【０２４２】比較例６

比較として、この分極操作を行わないものについても放電特性を調べた。

【０２４３】結果を図３９に示す。連続して放電を行った比較例６では、時間の経過と共に出力電圧が低下して行くのに対し、途中に分極操作を行った実施例５の場合は１０００分経っても高い出力電圧を維持している。

【０２４４】実施例１８　比較例７

実施例１７の起電部を１０セル積層した電池を試作した。この積層セルについて、実施例１７と同条件で放電特性を調べた。ただしこの場合、リフレッシュ操作は、放電中の各セルのうちから、セルを１つだけ放電回路か

ら外して分極させ残りのセルは放電を続けられるようにし、この動作を各セルでローテーションさせ、出力が中断しないようにした。また分極のための電源は、積層しているセルから取り、外部の電源を用いていないでも良いようにした。システムの概要と回路を図４０に示す。この図では、No. ３セルをリフレッシュしている例を示した。すなわち、放電回路からNo.3セルをはずすため、スイッチ（A）を切り換え、さらにセルの燃料極を分極するため、スイッチ（B）を切り換え、放電中にＮｏ．４，Ｎｏ．５，Ｎｏ．６のセルから並列に電源を取り一定時間分極させた。そしてこのスイッチング操作を積層した各セルでローテションさせた。分極は、実施例１１と同様１００分間ごとに５分間行った。なお図中破線ワク内のスイッチング回路は、集積回路にまとめ小型化することができる。

【０２４５】このように構成した電池と、比較として（比較例７）、全く分極操作を行わないものについてその放電特性を図４１に示す。

【０２４６】実施例１７と同様に、実施例１８の場合も、１０００分経っても高い出力電圧を連続して維持している。

【０２４７】

【発明の効果】以上詳述した如く、本願発明によれば、小型化に適した高効率な燃料電池を提供することができる。

【０２４８】すなわち、本願の目的の第２に関する発明によれば、特別な動力を用いることなく、酸化剤極表面に生じた水をすみやかに回収することができる。しかも、多孔体を用いて吸収するため、可動式の電源として使用しても、回収した水の逆流、飛散などが生じないため、小形機器用の電源として適した構造である。

【０２４９】また、本願の目的の第３に関する発明によれば、小型化に適した横並び型、円筒型等の構造の燃料電池において、発明部間の電圧のロスが減少し高効率の電源を得ることができる。

【０２５０】また、本願の目的の第４に関する発明によれば、小型燃料電池の燃料として適したメタノール燃料を用いた場合に、燃料表面の被毒現象を抑え、長時間安定した出力の得られる燃料電池が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の一実施例によるセパレータを有する燃料電池の要部構成を示す一部切り欠き斜視図。

【図２】図１に示すチャンネル兼用セパレータの変形例を説明するための図。

【図３】本発明のセパレータを有する燃料電池の他の実施例の要部構成を示す一部切り欠き斜視図。

【図４】本発明の一実施例によるセパレータを省いた燃料電池の要部構成を示す一部切り欠き斜視図。

【図５】本発明のセパレータを省いた燃料電池の他の実施例の要部構成を示す一部切り欠き斜視図。

【図６】本発明のセパレータを省いた燃料電池のさらに他の実施例の要部構成を示す一部切り欠き斜視図。

【図７】図３に示す燃料電池の変形例の要部構成を示す一部切り欠き斜視図。

【図８】図４に示す燃料電池の変形例の要部構成を示す一部切り欠き斜視図。

【図９】図７に示す燃料電池をさらに変形させた例の要部構成を示す断面図。

【図１０】本発明の燃料電池の変形例の要部構成を示す一部切り欠き斜視図。

【図１１】本発明の燃料電池の締め付け構造を示す一部切り欠き斜視図。

【図１２】本発明の締め付け構造を有する燃料電池の構成を模式的に示す図。

【図１３】本発明による燃料電池の締め付け構造の他の例を模式的に示す図。

【図１４】図１２および図１３に示す燃料電池の締め付け構造の変形例を示す図。

【図１５】本発明による燃料電池の締め付け構造のさらに他の例を示す図。

【図１６】本発明による燃料電池の締め付け構造のさらに他の例を示す図。

【図１７】電池締め付け部品の変形例を示す図。

【図１８】本発明の燃料電池における燃料酸化触媒粒子の一例の要部構成を示す断面図。

【図１９】本発明の燃料電池における燃料酸化触媒粒子の他の例の要部構成を示す断面図。

【図２０】本発明の燃料電池に用いられる燃料酸化触媒での電極反応を説明するための断面図。

【図２１】本発明の水回収機構を含む小形燃料電池の構造を示す斜視図。

【図２２】図２１の小形燃料電池に使用される燃料電池本体の斜視図。

【図２３】図２１の小形燃料電池の構成を示す断面図。

【図２４】本発明の回収水散逸機構を含む小形燃料電池の構成を示す斜視図。

【図２５】図２１の小形燃料電池の構成別の方向からみた断面図。

【図２６】本発明の水回収機構を含む小形燃料電池の燃料極、電解質層、酸化剤極の構成を示す斜視図。

【図２７】本発明の回収水散逸機構を含む小形燃料電池の構成を示す斜視図。

【図２８】本発明の燃料電池の起電部の配列構成の一例を示す構成図。

【図２９】本発明の燃料電池の起電部の配列構成の一例を示す構成図。

【図３０】電解質層の構造模式図。

【図３１】電解質層中の物質移動を示す模式図。

【図３２】本発明の実施例１３及び比較例３および４に係る燃料電池の時間－電圧特性図。

49

【図３３】実施例１４に係る発電体の概略図。

【図３４】実施例１４に係る発電体の接続部分の概略図。

【図３５】実施例１４に係る模擬燃料電池の断面図。

【図３６】実施例１５に係る発電体の接続部分の概略図。

【図３７】実施例１６に係る発電体の接続部分の概略図。

【図３８】実施例１７に係る燃料電池の構成を示す回路図。

50

【図３９】実施例１７に係る燃料電池の時間－電圧特性図。

【図４０】実施例１８に係る燃料電池の構成を示す回路図。

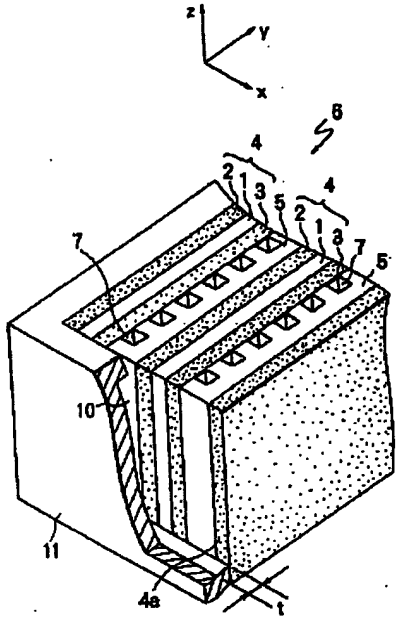
【図４１】実施例１８に係る燃料電池の時間－電圧特性図。

【図４２】従来の燃料電池の概略図。

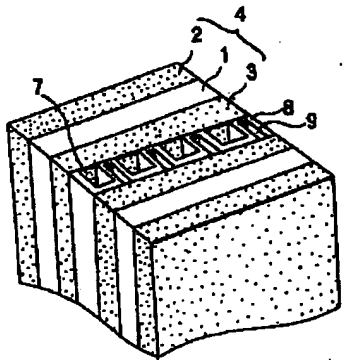
【図４３】燃料電池の積層構造を示す斜視図。

【図４４】本発明の燃料電池の起電部の配列構成の一例を示す構成図。

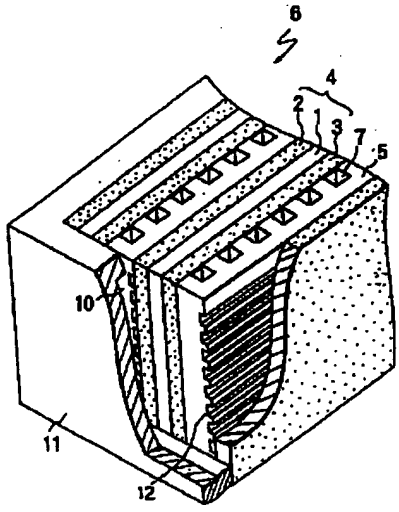
【図１】



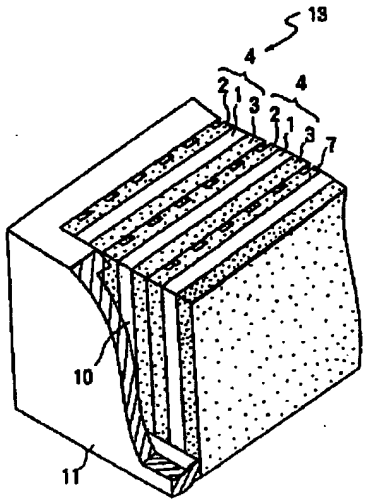
【図２】



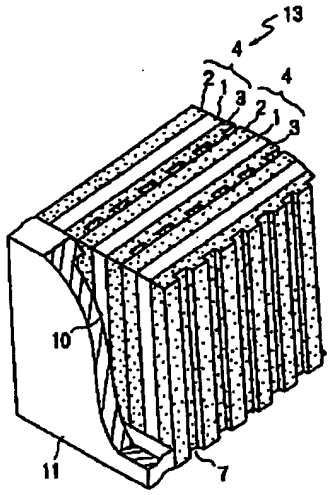
【図３】



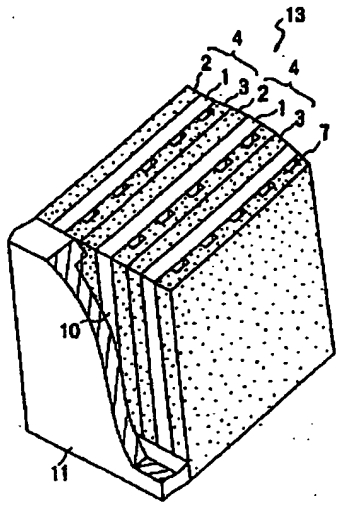
【図４】



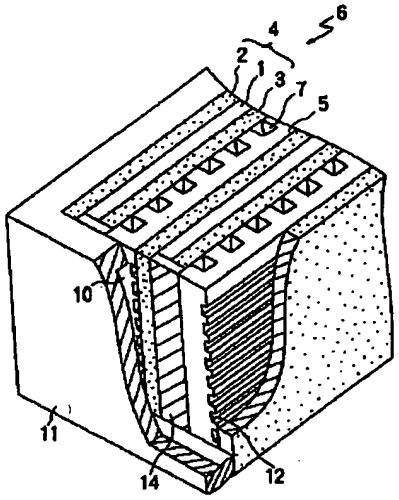
【図５】



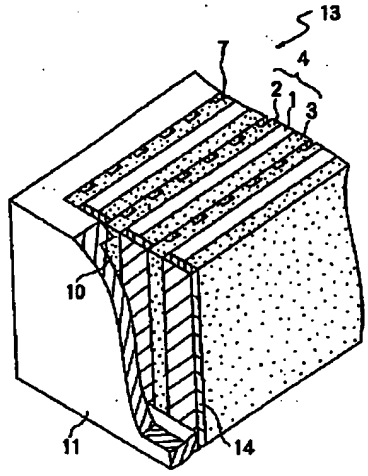
【図６】



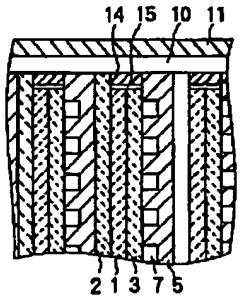
【図７】



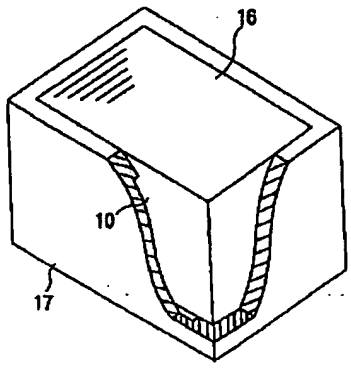
【図８】



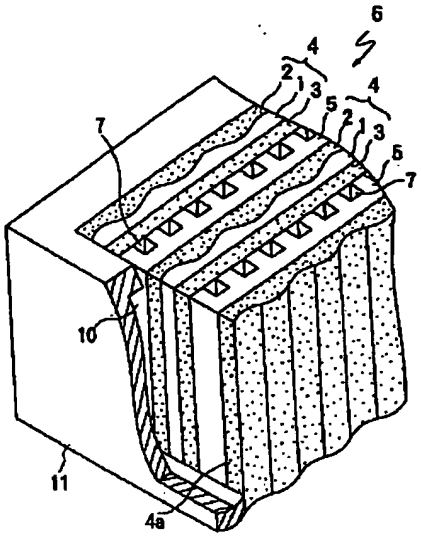
【図９】



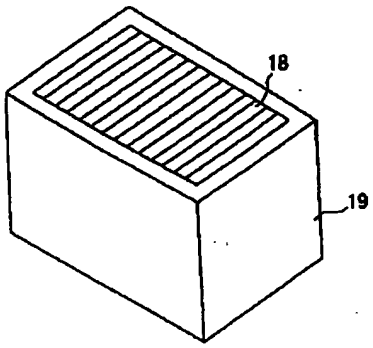
【図１１】



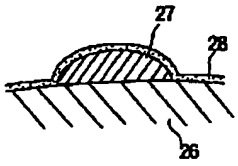
【図１０】



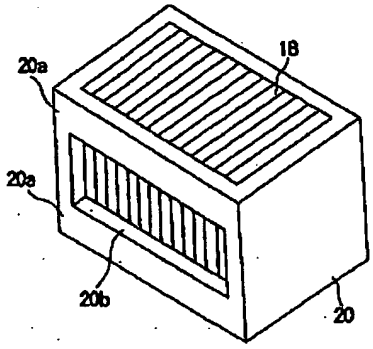
【図１２】



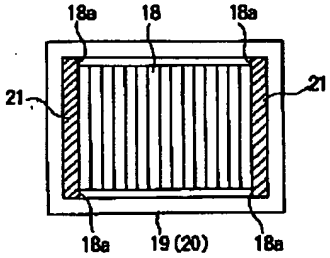
【図１８】



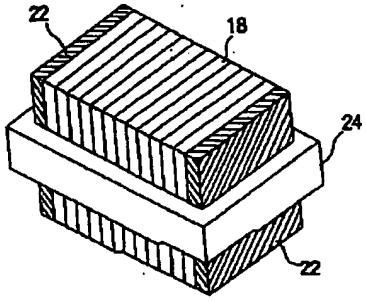
【図１３】



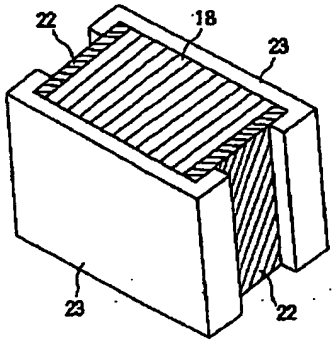
【図１４】



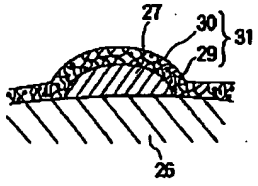
【図１６】



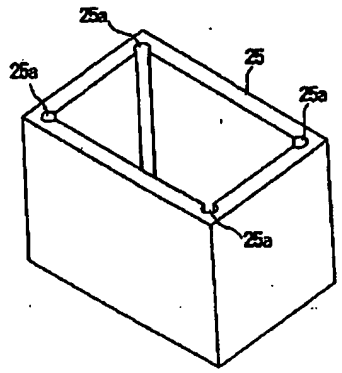
【図１５】



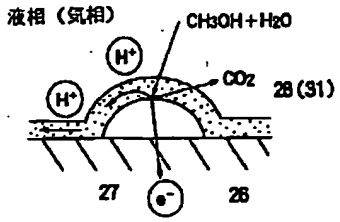
【図１９】



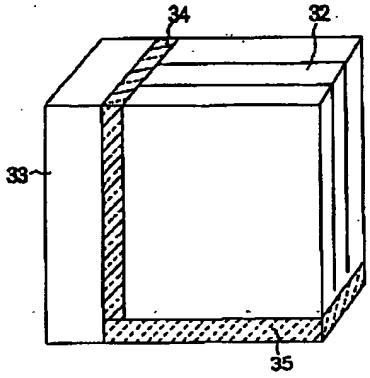
【図１７】



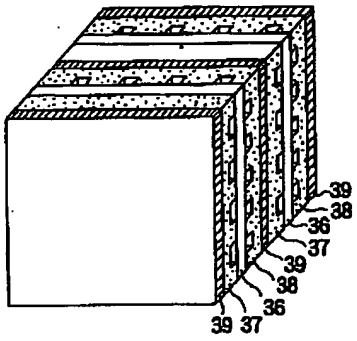
【図２０】



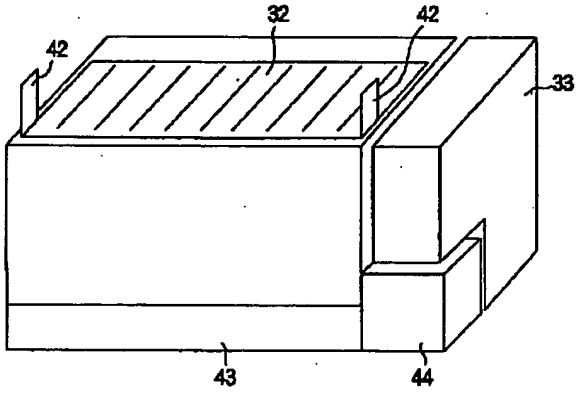
【図２１】



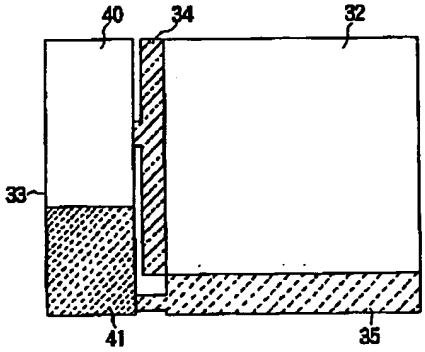
【図２２】



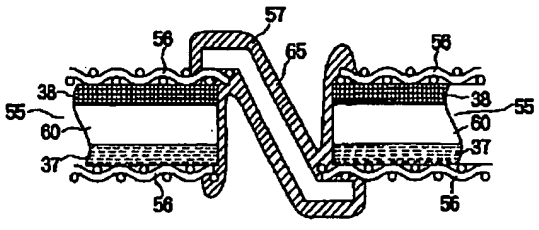
【図２４】



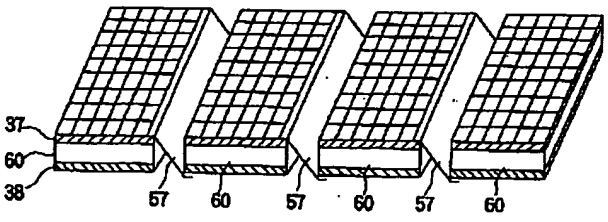
【図２３】



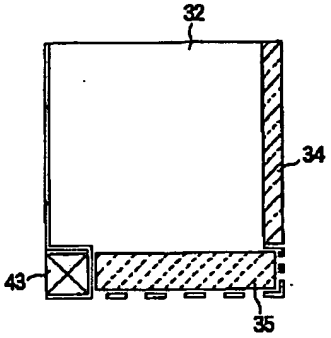
【図３６】



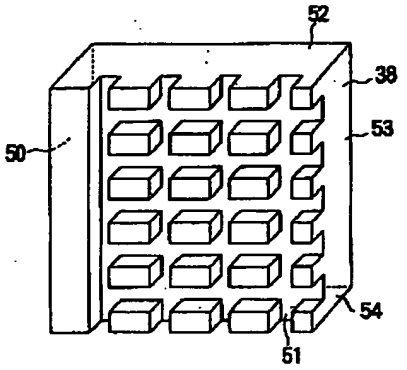
【図３３】



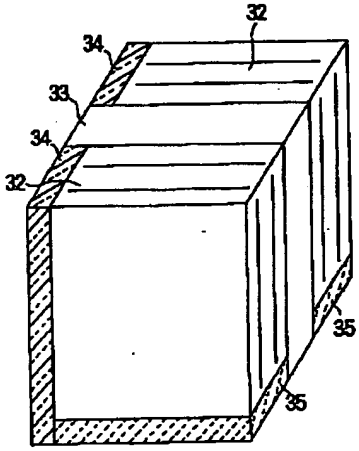
【図２５】

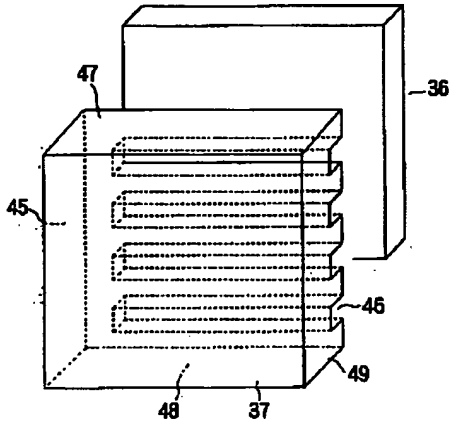


【図２６】

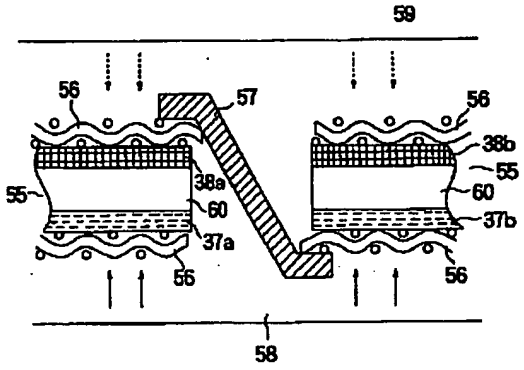


【図２７】

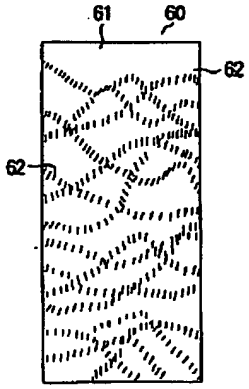




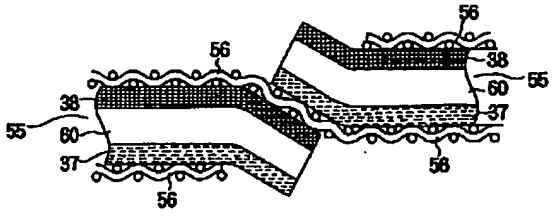
【図２８】



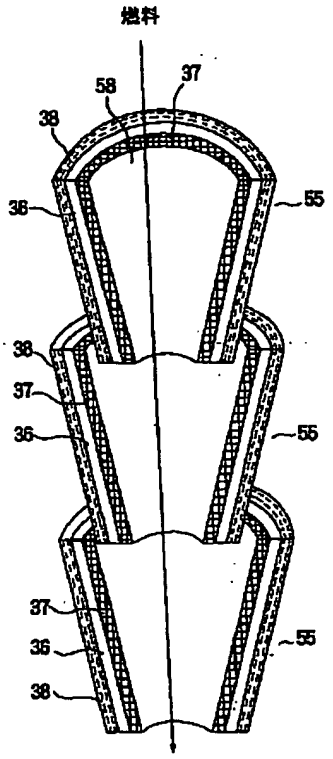
【図３０】



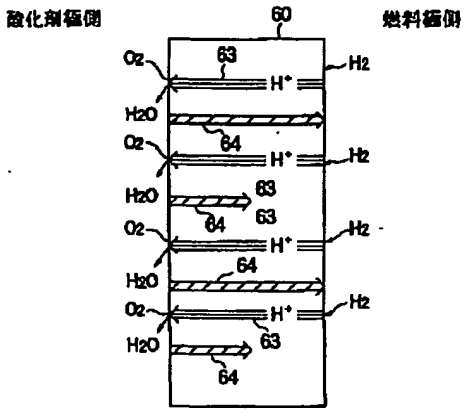
【図３７】



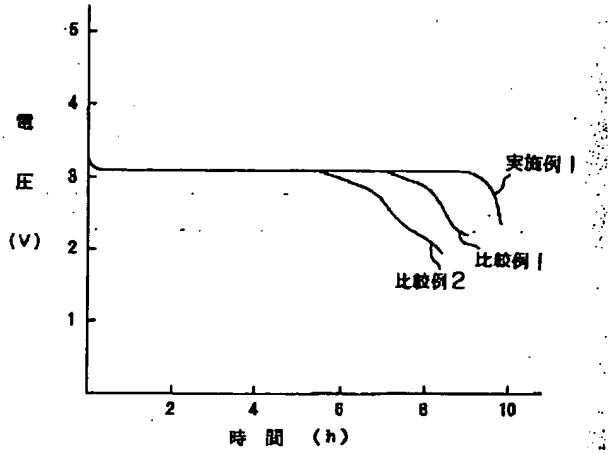
【図２９】



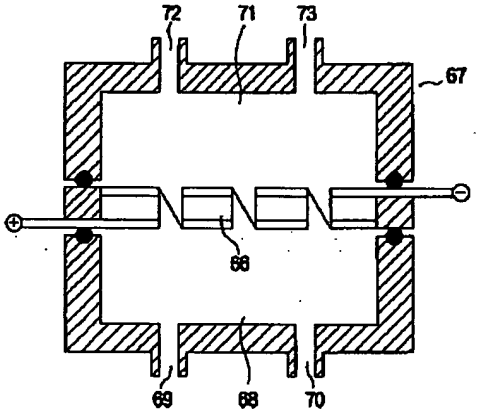
【図３１】



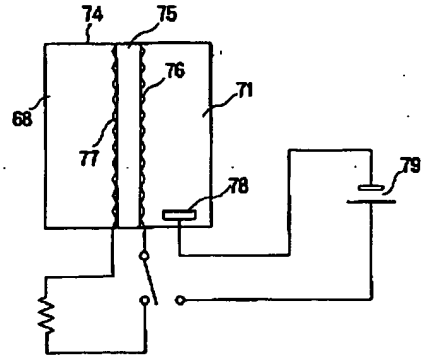
【図３２】



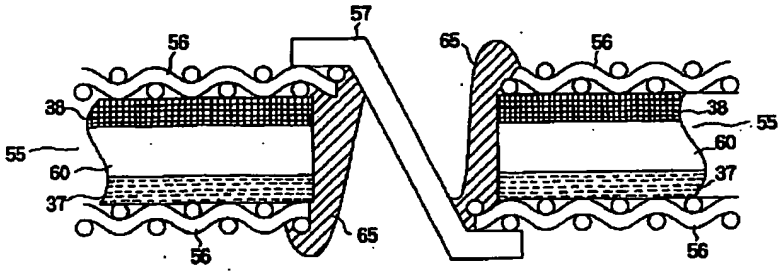
【図３５】



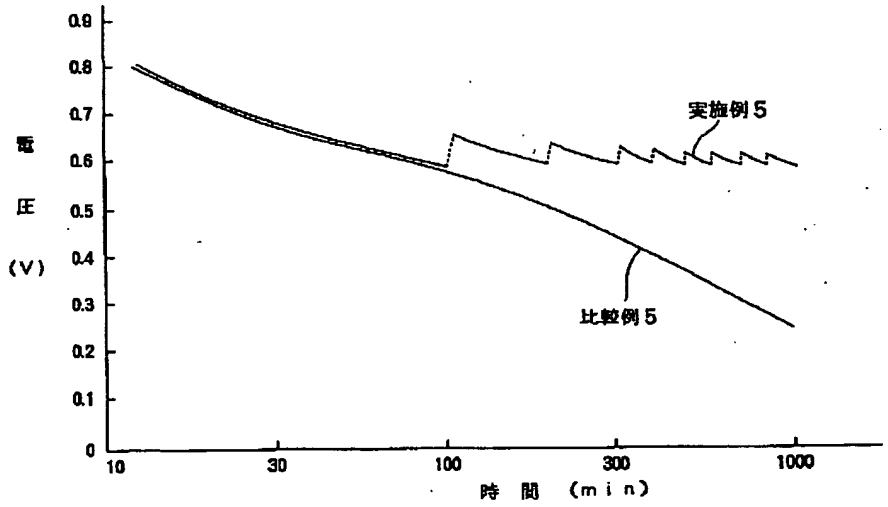
【図３８】



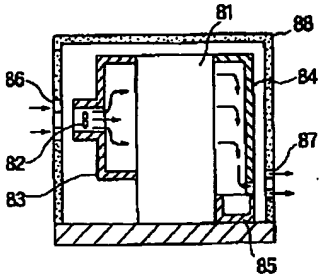
【図３４】


57
56
65
56
38
38
55
55
60
60
37
37
65
56
56

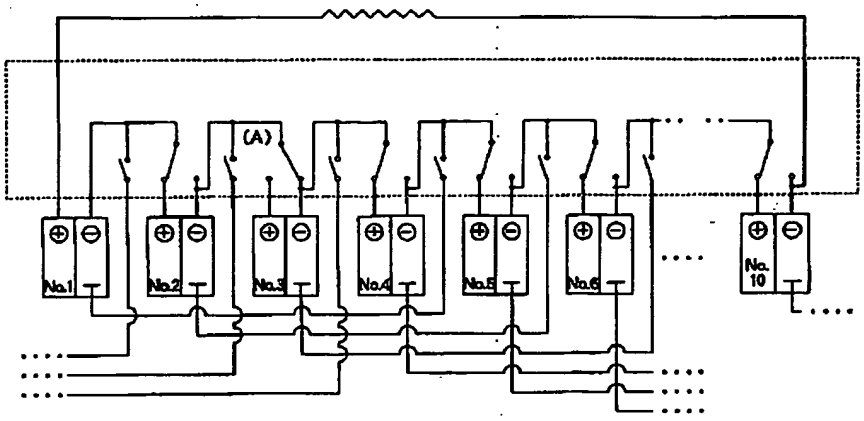
【図３９】


0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
電圧（V）
実施例５
比較例５
10
30
100
300
1000
時間（ｍｉｎ）

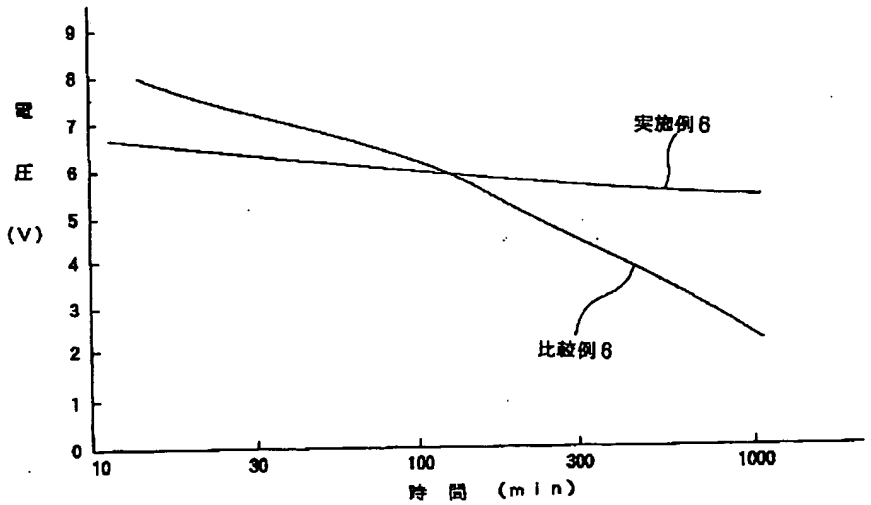
【図４２】


81
88
86
84
87
82
83
85

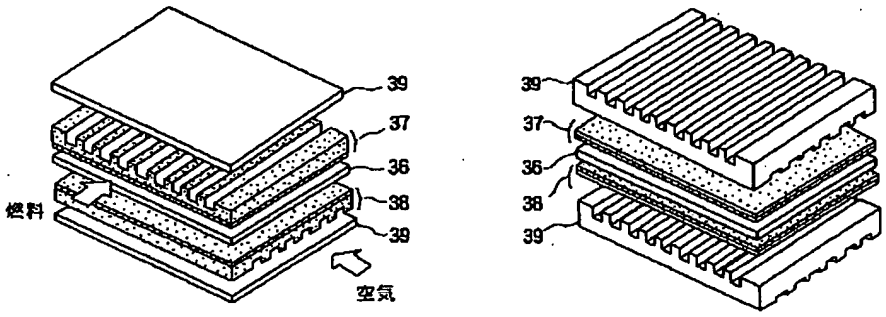
【図４０】


(A)
No.1
No.2
No.3
No.4
No.5
No.6
No.10

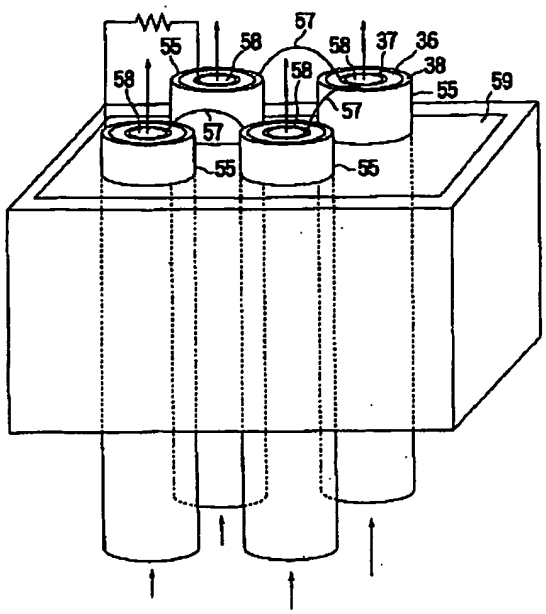
【図４１】


電圧 (V)
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
10
30
100
300
1000
時間 (min)
実施例６
比較例６

【図４３】


39
37
36
38
39
燃料
空気
39
37
36
38
39

【図４４】



フロントページの続き

(72)発明者　鈴木　信和
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　金澤　良子
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　本宮　明典
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　近藤　雄
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　内田　健
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　橋本　幸二
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　仁木　博一
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　佐々木　邦彦
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者　鶴田　慎司
神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内